

(19) 日本国特許庁 (JP)



(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-182388

(P2002-182388A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テ-マ-ト\* (参考)

G 0 3 F 7/033

C 0 3 F 7/033

2 H 0 2 5

C 0 8 F 2/44

C 0 8 F 2/44

C 2 H 0 9 6

2/50

2/50

4 J 0 1 1

220/04

220/04

4 J 0 2 6

220/26

220/26

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-383248 (P2000-383248)

(71) 出願人 000003201

(22) 出願日 平成12年12月18日 (2000. 12. 18)

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 岩崎 政幸

静岡県富士宮市大田里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 田中 光利

静岡県富士宮市大田里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料、及びネガ型耐性画像形成方法

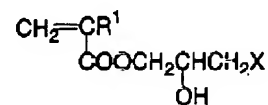
(57) 【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、弱アルカリ性水溶液により現像可能で、解像度が高く、透明性、耐熱性、耐薬品性、及び絶縁性にも優れたネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、及びネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を提供する。

【解決手段】 全固形分中の質量百分率が、10～90%である下記式(1)で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとの共重合で得られるアルカリ可溶性樹脂と、5～50%であるエチレン不飽和化合物と、0.1～50%である光重合開始剤と、を少なくとも含有するネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、ならびに該ネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層を、仮支持体上に設けたネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料である。下記式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、Xは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数が1～12の置換基を有していてもよいアルコキシ基、アリーロキシ基等を表す。

【化1】

一般式(1)

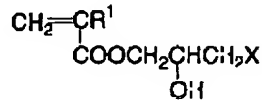


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 全固形分中の質量百分率が、10～90%である少なくとも下記一般式（I）で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂と、5～50%であるエチレン不飽和化合物と、0.1～50%である光重合開始剤と、を少なくとも含有することを特徴とするネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物。

## 【化1】

## 一般式（I）



前記一般式（I）において、R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。Xは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数が1～12の置換基を有していてもよい、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を表す。前記置換基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、及びアリール基の中から選ばれる。

【請求項2】 前記アルカリ可溶性樹脂が、少なくとも5～80モル%の前記一般式（I）で表される重合性モノマーと、5～80モル%の前記カルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂である請求項1に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 仮支持体上に、請求項1又は2に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を設けたことを特徴とするネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料。

【請求項4】 仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と、中間層と、請求項1又は2に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層とを、この順に設けた請求項3に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料。

【請求項5】 透明導電性配線を有する基体上に請求項1又は2に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を形成した後、パターン露光を行う工程と、現像により前記基体上における前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層の未露光部を除去してパターン形成を行う工程と、150℃以上で加熱を行う工程と、を有することを特徴とするネガ型耐性画像形成方法。

【請求項6】 前記透明導電性配線を有する基体が、透明導電性配線の上及び下のいずれか一方に、カラーフィルター層を有する基体である請求項5に記載のネガ型耐性画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料、及びネガ型耐性画像形成方法に関し、詳しくは、液晶表示素子等のパネル用スペーサーや絶縁膜、カラーフィルター上の液晶配向分割制御材や平坦化用オーバーコート材等（以下、これらを「構造物」と称する場合がある。）を形成するためのネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料、及び転写法（ラミネート方式）によって前記構造物を製造するのに好適なネガ型耐性画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、透明性が約5～20ミクロンである解像度を有し、約1～10ミクロンの高さを有する微細な構造体形成のニーズが拡大している。構造体としては、例えば、カラーフィルター用マイクロ集光レンズ、液晶ディスプレイパネル用スペーサー、ハイパーチャージャー方式（以下、「HA方式」と称する場合がある。）液晶ディスプレイ用の絶縁膜、カラーフィルターオンアレイ方式（以下、「COA方式」と称する場合がある。）液晶ディスプレイ用絶縁膜、カラーフィルター上の配向分割用構造体、プラズマアドレス方式液晶ディスプレイ用液晶配向制御材、カラーフィルター上の平坦化用オーバーコート材等が挙げられる。

【0003】これらの構造体形成には、従来、ポジ型感光性物質にエポキシ架橋剤を添加した樹脂組成物、ネガ型感光性物質にエポキシ架橋剤を添加した樹脂組成物等のような、感光性成分と架橋剤と樹脂又は架橋性樹脂の成分とからなるものが用いられてきた。例えば、特開平3-223702号公報には、アルカリ可溶性樹脂と、感光剤である1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルと、熱硬化剤と、溶剤と、から成るレンズ形成用ポジ型感光材料が開示されている。また、該公報には、架橋剤としてアルキロールメラミン系架橋剤が記載され、これらの材料を用いてカラーフィルター上に塗膜を形成後、フォトリソグラフィーによりパターン形成し、100～160℃で1～30分間程度、加熱処理することでマイクロ集光レンズが形成できる旨が記載されている。

【0004】また、特開平5-158232号公報には、ヒドロキシスチレン及びメチルメタクリレートとの共重合体と、キノンジアジド基含有化合物と、熱硬化性樹脂と、を含有するポジ型フォトレジスト組成物が開示されており、光照射及び現像によりパターン形成した後、紫外線を全面照射し、100～300℃で2～15分間の加熱処理を行ってパターンを流動化し、半球状のマイクロレンズを形成する方法が記載されている。なお、前記熱硬化性樹脂としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂等が挙げられている。

【0005】さらに、特許第2947350号公報に

は、液晶セル基板上にジグザグの突起パターンを形成し、その上に液晶配向膜を形成すると、配向分割が実現される結果、液晶ディスプレイにおける視死角が改良されることが開示されている。前記突起パターン形成材料としては、ノボラック型フォトレジストが用いられている。また、突起パターンの断面が蒲鉾（シリング）形の突起パターンである方が、より安定した配向を得られる旨が記載されている。しかしながら、前記突起パターン形成材料として、ノボラック型フォトレジストを用いた場合は、ベーク後の蒲鉾状突起パターンに軽微な着色が起り、耐熱性及び耐薬品性に欠ける、という問題がある。

【0006】前記組成物により、形状及び透明度に優れたマイクロレンズや突起パターン等の構造体形成は可能ではあるが、メラミン樹脂等の架橋剤を含まない場合は、耐熱性及び耐溶剤性に劣り、公知の架橋剤を含む場合は、感光性組成物の保存安定性が不十分であるため、使用しにくいという問題がある。

【0007】米国特許第5641974号明細書には、HA方式の液晶ディスプレイを実現するため、TFTアレイ基板上に絶縁性透明樹脂の構造体を形成する方法が開示されている。その例として、透明電極とドレインとの間を接続するのにコンタクトホールを形成する目的で、ネガ型感光性樹脂として誘電率が約5以下のベンゾシクロブテン（BCB）と、透明な光重合系感光性樹脂と、を使用することについて記載されている。

【0008】米国特許第5994721号には、絶縁性のカラーフィルターをTFT基板側に形成することにより、高開口率を実現するCOA方式の液晶ディスプレイが開示されている。また無色透明な絶縁性感光性樹脂層をカラーフィルター層の上に形成する方法も開示されている。

【0009】特開平11-323057号公報には、アクリル系共重合体と、酸性基含有モノマー／アリルメタクリレート共重合体と、感放射線性化合物と、溶剤とを含有する、液晶ディスプレイのスペーサー用または保護層用の、放射線硬化性組成物が開示されている。

【0010】前述したネガ型感光性樹脂は、透明性及び絶縁性には優れるが、エッチングレジストの剥離工程において使用される有機溶剤系剥離液に対する耐性（耐薬品性）が不十分という問題がある。また、特開昭59-151152号公報には、重合体酸バインダーと、多官能モノマーと、光開始剤と、アルデヒド縮合樹脂前駆体とからなる組成物が開示されている。この組成物から得られる硬化膜は、透明性及び耐薬品性にも優れているが、組成物の保存安定性が不足しているだけでなく、約5μm～約10μmの解像度を得る能力においては不十分という問題がある。

【0011】一方、予めフィルム支持体上に感光性組成物を塗布乾燥し、フィルムレジストとして提供し、それ

を用いて基板上に感光性層を転写して、基板上に感光性層を施す方法は、転写法（ラミネート法）と呼ばれ、高生産性と高品質での薄膜形成が可能である。このタイプの材料を使用した方法が、特開平10-97061号公報、及び特開平10-206888号公報に記載されている。即ち、オーバーコートフィルム（ネガ型）をラミネート法によって貼着し、パターンニングを行うことに特徴のある層間絶縁膜を形成する方法が開示されている。この方法により得られる絶縁膜形成のための感光性樹脂層は、膜厚の均一性が優れるため、コンタクトホールのサイズ精度や位置による均一性が良好である。しかしながら、公知の材料には、耐薬品性と保存安定性とを兼ね備えたものがないため、高収率でHA、COA用絶縁層や液晶配向制御材等を製造することは困難という問題がある。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、保存安定性に優れており、使用し易く、pH10程度の弱アルカリ性水溶液により現像可能であり、解像度が高く、熱硬化後の着色がなく透明性に優れ、耐熱性、耐薬品性、及び絶縁性にも優れたネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することを第1の目的とする。また、本発明は、転写法（ラミネート方式）に使用可能であり、可とう性に富んだ塗工品が製造可能で、実質的に無色透明であり、耐熱性及び耐薬品性に優れた画像を与えることのできる、保存安定性に優れたネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を提供することを第2の目的とする。さらに、本発明は、転写法（ラミネート方式）により、実質的に無色透明であり、保存安定性、耐熱性、及び耐薬品性に優れた画像を与えることのできるネガ型耐性画像形成方法を提供することを第3の目的とする。

#### 【0013】

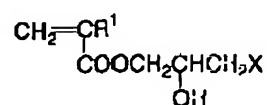
【課題を解決するための手段】前記課題を解決する手段は以下の通りである。即ち、

<1> 全固形分中の質量百分率が、10～90%である少なくとも下記一般式（I）で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂と、5～50%であるエチレン不飽和化合物と、0.1～50%である光重合開始剤と、を少なくとも含有することを特徴とするネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物である。

#### 【0014】

##### 【化2】

##### -一般式（I）



【0015】前記一般式(I)において、 $R^1$ は、水素原子又はメチル基を表す。Xは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数が1～12の置換基を有していてもよい、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を表す。前記置換基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、及びアリール基の中から選ばれる。

【0016】<2> 前記アルカリ可溶性樹脂が、少なくとも5～80モル%の前記一般式(I)で表される重合性モノマーと、5～80モル%の前記カルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂である前記<1>に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物である。

【0017】<3> 仮支持体上に、前記<1>又は<2>に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を設けたことを特徴とするネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料である。

<4> 仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と、中間層と、前記<1>又は<2>に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層とを、この順に設けた前記<3>に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料である。

【0018】<5> 透明導電性配線を有する基体上に前記<1>又は<2>に記載のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を形成した後、パターン露光を行う工程と、現像により前記基体上における前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層の未露光部を除去してパターン形成を行う工程と、150℃以上で加熱を行う工程と、を有することを特徴とするネガ型耐性画像形成方法である。

<6> 前記透明導電性配線を有する基体が、透明導電性配線の上及び下のいずれか一方に、カラーフィルター層を有する基体である前記<5>に記載のネガ型耐性画像形成方法である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料、及びネガ型耐性画像形成方法について詳細に説明する。ここでは、本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物について説明する。

【0020】(ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物) 本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物は、全固形分中の質量百分率が、10～90%である少なくとも下記一般式(I)で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂(成分①)と、5～50%であるエチレン不飽和化合物(成分②)と、0.1～50%である光重合開

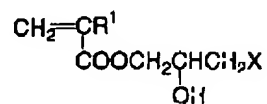
始剤(成分③)と、を少なくとも含有することを特徴とする。

【0021】<成分①>成分①、即ち、下記一般式(I)で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂は、高温で架橋反応が開始される、水酸基とカルボン酸基を有する架橋性樹脂である。本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物において、全固形分中における成分①の質量百分率としては、10～90%が好ましく、20～80%がより好ましく、30～70%が特に好ましい。成分①は、下記一般式(I)で表される重合性モノマーと、カルボン酸基含有モノマーと、場合により、これらのモノマーとは異なり、これらのモノマーと共重合可能なエチレン不飽和モノマーと、を共重合させることにより得られるアルカリ可溶性樹脂であってもよい。

【0022】

【化3】

一般式(I)



【0023】前記一般式(I)において、 $R^1$ は、水素原子又はメチル基を表す。

【0024】Xは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数が1～12の置換基を有していてもよい、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

【0025】前記炭素数が1～12の置換基を有していてもよいアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基が挙げられ、その中でも、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

【0026】前記炭素数が1～12の置換基を有していてもよいアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、o-メチルフェノキシ基、m-メチルフェノキシ基、p-エチルフェノキシ基、α-ナフトキシ基、4-メチルナフトキシ基、p-メトキシフェノキシ基、p-クロロフェノキシ基が挙げられ、その中でも、フェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、p-クロロフェノキシ基が好ましく、フェノキシ基がより好ましい。

【0027】前記炭素数が1～12の置換基を有していてもよいアルキルカルボニルオキシ基としては、例え

ば、アセトキシ基、クロロアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、フルオロアセトキシ基、プロモセトキシ基、フェノキシアセトキシ基が挙げられ、その中でも、アセトキシ基、クロロアセトキシ基が好ましく、アセトキシ基がより好ましい。

【0028】前記炭素数が1～12の置換基を有していてもよいアリールカルボニルオキシ基としては、例えば、ベンゾイルオキシ基、p-メチルベンゾイルオキシ基、p-クロロベンゾイルオキシ基、 $\alpha$ -ナフトイルオキシ基、4-メチルナフトイルオキシ基が挙げられ、その中でも、ベンゾイルオキシ基、p-クロロベンゾイルオキシ基が好ましく、ベンゾイルオキシ基がより好ましい。

【0029】前記炭素数が1～12の置換基を有していてもよいアルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニル

ルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-ドデシル基が挙げられ、その中でも、メチル基、エチル基、n-プロピル基が好ましい。前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基が挙げられ、その中でも、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基が好ましい。前記アリール基としては、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、m-メチルフェニル基、p-フルオロフェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基が挙げられ、その中でも、フェニル基、p-クロロフェニル基が好ましい。そして、前記置換基の中でも、塩素原子、メチル基、メトキシ基、フェニル基がより好ましい。

【0034】前記一般式(I)で表される重合性モノマ

を共重合させることにより得られるアルカリ可溶性樹脂であってもよい。そして、このエチレン不飽和モノマーとしては、前記一般式 (I) で表される重合性モノマー及びカルボン酸基含有モノマーに含まれる、エチレン不飽和基以外の基との化学反応性を有さないものであることが好ましく、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド類、スチレン類、ビニルエーテル類が好適に挙げられる。

【0037】前記アクリル酸エステル類の中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アセトキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート等がより好ましい。

【0038】前記メタクリル酸エステル類の中でも、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アセトキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等がより好ましい。

【0039】前記クロトン酸エステル類の中でも、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル等がより好ましい。前記ビニルエステル類の中でも、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、安息香酸ビニル等がより好ましい。

【0040】前記マレイン酸ジエステル類の中でも、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等がより好ましい。前記フマル酸ジエステル類の中でも、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル等がより好ましい。前記イタコン酸ジエステル類の中でも、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等がより好ましい。

【0041】前記アクリルアミド類としては、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*tert*-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシル

アクリルアミド、2-メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド等がより好ましい。

【0042】前記メタクリルアミド類の中でも、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、*n*-ブチルメタクリルアミド、*tert*-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、2-メトキシエチルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド等がより好ましい。

【0043】前記ビニルエーテル類の中でも、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等がより好ましい。前記スチレン類の中でも、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ビニル安息香酸メチル、アルファメチルスチレン等がより好ましい。この他、マレイミド、ビニルピリジン、ビニルピリドン、ビニルカルバゾール等も好適に挙げられる。

【0044】なお、前記エチレン不飽和モノマーは、1種単独でも、2種以上を併用してもよい。前記エチレン不飽和モノマーの具体例の中でも、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジル、スチレン、メチルスチレン、アルファメチルスチレン、クロルスチレン、ブロモスチレン、クロルメチルスチレン、ヒドロキシスチレン等が特に好ましい。

【0045】前記成分①、即ち、少なくとも前記一般式 (I) で表される重合性モノマーとカルボン酸基含有モノマーとを共重合することにより得られるアルカリ可溶性樹脂(共重合体)の具体例としては、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとベンジルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体が特に好ましく挙げられる。

【0046】前記共重合体は、それぞれ相当するモノマー(単量体)を公知の方法で常法に従って共重合させることで得られる。例えば、これらのモノマー(単量体)を適当な溶媒中に溶解し、ここにラジカル重合開始剤を添加して溶液中で重合させることで得られる。また水性媒体中にこれらの単量体を分散させた状態でいわゆる乳化重合で重合を行ってもよい。

【0047】前記溶媒の具体例としては、用いるモノマー、及び生成する共重合体の溶解性に応じて任意に選択できるが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエンや、これらの混合物等が好適に挙げられる。また前記重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2, 2'-アゾビス-(2, 4'-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物系、過硫酸塩等を用いることができる。

【0048】本発明において、成分①のアルカリ可溶性樹脂(共重合体)について、好ましい共重合組成比をモル%で表すと、前記一般式(I)で表される重合性モノマー(a)としては5~80モル%が好ましく、カルボン酸基含有モノマー(b)としては5~80モル%が好ましく、エチレン不飽和モノマー(c)としては0~80モル%が好ましい。さらに、a:10~70モル%、b:10~70モル%、c:0~70モル%がより好ましく、a:20~60モル%、b:20~60モル%、c:0~60モル%が特に好ましい。(但しここでa+b+c=100モル%である。)前記一般式(I)で表される重合性モノマー(a)の組成比が、5モル%未満であると、バークでの硬化後の耐性が不足し、80モル%を超えると現像性が低下する。前記カルボン酸基含有モノマー(b)の組成比が、5モル%未満では現像性が不足し、80モル%を超えると湿度による膜物性の変化が大きい。前記エチレン不飽和モノマー(c)の組成比が、80モル%を超えると現像性、バークでの硬化後の耐性が不足する。

【0049】成分①のアルカリ可溶性樹脂(共重合体)の分子量は、任意に調整が可能であるが、質量平均分子量として2000~200000が好ましく、4000~100000が特に好ましい。分子量が2000未満であると膜の強度が不足し、安定な製造が困難になる。一方、分子量が200000を超えると現像性が低下する。

【0050】前述した水酸基とXで表される基を有する単位を持つ共重合体(アルカリ可溶性樹脂)自体は公知であり、感光性樹脂組成物や塗料、接着剤中に利用した例も知られている。(例えば特開平4-293051号、同4-145183号、同7-13330号、同7-196979号、同3-220280号各公報等が挙げられる。)しかしながら、これらはビニル系モノマーの1種としてこれらの単位を導入したものであり、本発明の様な特定の効果の発現を狙ったものではなく、また特定の効果発現に関する記述もない。また、ハロゲン基

含有樹脂の一つとして導入している例も知られている(特開平3-88883号公報)が、これは光硬化性接着剤の成分であり、本発明の様な画像形成用途とは異なるものである。さらに、この様な単位に低温架橋性成分としての機能付与を狙った例も知られている(特開平5-55526号公報等)。しかしながら、この場合は共重合体中に、この水酸基と、ハロゲンを有する単位と、アミン塩を有する単位と、を共に導入することで低温での自己架橋性の付与を図っている。しかしながら、この例でも分子中にカルボキシル基を導入したアルカリ現像による画像形成などの記載や、本発明の様な高温でのバークによる架橋等については記載がない。

【0051】<成分②>本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物は、エチレン不飽和化合物(成分②)を少なくとも含有することを特徴とする。そして、全固形分中の成分②の質量百分率としては、5~70%が好ましく、10~60%がより好ましく、20~50%が特に好ましい。成分②、即ち、エチレン不飽和化合物は、本発明においてエチレン性不飽和結合を少なくとも2個有する付加重合可能な化合物のことを意味し、前記成分①のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性を失わず、放射線を受けることによって重合し、成分①のアルカリ可溶性樹脂とともに、ネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層のアルカリ水溶液に対する溶解性を減少させるものである。

【0052】ここでは、前記エチレン不飽和化合物について説明する。前記エチレン不飽和化合物は、エチレン性不飽和結合を少なくとも2個有する付加重合可能な化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を1分子中に2個以上有する化合物から選ばれる。例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学構造を持つものが挙げられる。

【0053】前記モノマー及びその共重合体の具体例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が好適に挙げられる。

【0054】前記不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサ



ンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が好適に挙げられる。

【0055】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0056】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0057】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0058】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。

【0059】また、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、

ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等が好適に挙げられる。

【0060】その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式（II）で表される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた、1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が好適に挙げられる。

【0061】

【化4】

一般式（II）



【0062】前記一般式（II）において、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

【0063】また、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートも好適に挙げられる。さらに、日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして記載されているものも使用できる。

【0064】なお、成分②のエチレン不飽和化合物は、1種単独で、又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0065】＜成分③＞本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤（成分④）を少なくとも含有することを特徴とする。そして、全固形分中の成分④の質量百分率としては、0.1～50%が好ましく、0.5～30%がより好ましく、1～10%が特に好ましい。

【0066】成分④、即ち、光重合開始剤は、前記成分②のエチレン性不飽和化合物の光重合を実質的に開始することのできるものである。該光重合開始剤としては、前記エチレン性不飽和化合物の重合を開始する能力を有する化合物は全て使用可能であり、特に紫外線領域の光線に対して感光性を有するものであれば好適に使用できる。また、本発明で用いられる光重合開始剤は、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。

【0067】本発明で好適に用いられる光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体、ケトン化合物、ケトオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合



物、ヘキサアリアルビイミダゾール、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル等が挙げられる。その中でも、特にトリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素、特定のケトオキシム化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール、ケトオキシムエーテルを用いた系が、感度、保存性、塗膜の基板への密着性等に優れ、より好ましい。

【0068】前記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、例えば、2-フェニル4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が好適に挙げられる。

【0069】その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロロメチル-s-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、2-(4-スチリルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-メトキシスチリルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(1-ナフチルビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-クロロスチリルフェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-チオフェン-2-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロ

ロメチル)-s-トリアジン、2-(4-チオフェン-3-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-フラン-2-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ベンゾフラン-2-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を、好適に挙げる事ができる。

【0070】また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem.; 29, 1527 (1964) 記載の化合物、例えば、2-メチル-4, 6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジプロモメチル)-s-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリプロモメチル-s-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロロメチル-s-トリアジン等を、好適に挙げる事ができる。

【0071】さらに、特開昭62-58241号記載の化合物、例えば、2-(4-フェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ナフチル-1-アセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-トリルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-メトキシフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-イソプロピルフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-エチルフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを挙げる事ができる。

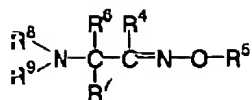
【0072】特開平5-281728号記載の化合物、例えば、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジフルオロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジプロモフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを挙げる事ができる。また、特開平5-34920号公報に記載の2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4-(N, N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)-3-プロモフェニル]-s-トリアジンが好適に挙げられる。

【0073】次に、本発明における光重合開始剤として、好適に用いられるケトオキシム化合物としては、下記一般式(III)で表される化合物を好適に挙げる事ができる。

【0074】

【化5】

## 一般式 (III)



【0075】前記一般式 (III) において、 $R^4$  及び  $R^5$  は、各々独立に、置換基を有していてもよく、不飽和結合を含んでいてもよい炭化水素基、又はヘテロ環基を表す。 $R^4$  と  $R^5$  とは、互いに同一でも異なってもよい。前記一般式 (III) において、 $R^6$  及び  $R^7$  は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよく不飽和結合を含んでいてもよい炭化水素基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、又は置換チオ基を表す。 $R^6$  と  $R^7$  とは、互いに同一でも異なってもよい。また、 $R^8$  と  $R^9$  とは、互いに結合して環を形成していてもよく、その場合、該環は、 $-O-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-S-$ 、及び/又は  $-SO_2-$  を、環の連結主鎖に含んでいてもよい炭素数2〜8のアルキレン基を表す。ここで、 $R^8$  及び  $R^9$  は、水素原子、置換基を有していてもよく不飽和結合を有していてもよい炭化水素基、又は置換カルボニル基を表す。

【0076】前記一般式 (III) で表される化合物の具体例としては、 $p$ -メトキシフェニル2-N、N-ジメチルアミノプロピルケトンオキシム-O-アリルエーテル、 $p$ -メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-アリルエーテル、 $p$ -メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-ベンジルエーテル、 $p$ -メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O- $n$ -ブチルエーテル、 $p$ -モルフォリノフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-アリルエーテル、 $p$ -メトキシフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O- $n$ -ドデシルエーテル、 $p$ -メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-メトキシエチルエーテル、 $p$ -メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O- $p$ -メトキシカルボニルベンジルエーテル、 $p$ -メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-メトキシカルボニルメチルエーテル、 $p$ -メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-エトキシカルボニルメチルエーテル、 $p$ -メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-4-ブトキシカルボニルブチルエーテル、 $p$ -メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-2-エトキシカルボニルエチルエーテル、 $p$ -メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-メトキシカルボニル-3-プロペニルエーテル、 $p$ -メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-ベンジルオ

キシカルボニルメチルエーテル等が好適に挙げられるが、これらに何ら限定されるものではない。

【0077】本発明における光重合開始剤として、好適に用いられるヘキサアリールビイミダゾールとしては、2, 2'-ビス( $o$ -クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス( $o$ -ブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス( $o$ ,  $p$ -ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス( $o$ -クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ( $m$ -メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス( $o$ ,  $o'$ -ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス( $o$ -ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス( $o$ -メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス( $o$ -トリフルオロメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が好適に挙げられる。これらのビイミダゾール類は、例えば *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 565 (1960) 及び *J. Org. Chem.*, 36 (16) 2262 (1971) に開示されている方法により、容易に合成することができる。

【0078】本発明における光重合開始剤として、好適に用いられるケトオキシムエステルとしては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3- $p$ -トルエンスルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が好適に挙げられる。

【0079】前記成分③の光重合開始剤は、単独種の中で、1つの化合物を用いてもよく、2つ以上数個の化合物を併用して使用することもできる。また、異種間で、数個の化合物を併用することも可能である。

【0080】＜その他の添加剤＞本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物には、前記成分①〜③以外に、種々の目的で各種の添加剤を添加することができる。添加剤の例としては、界面活性剤、密着促進剤、消色性着色剤、熱重合防止剤、酸素の重合阻害防止剤、無機顔料、可塑剤等が挙げられる。

【0081】前記界面活性剤としては、塗布性、得られる塗膜の平滑性を向上させるために用いることができ、その具体例としては、例えば BM-1000 (BM Chemie 社製)、メガファックス F142D、同 F172、同 F183 (以上、大日本インキ化

学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、フロラードFC-430、同FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(以上、旭硝子(株)製)、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190(以上、東レシリコン(株)製)の商品名で市販されているフッ素系またはシリコン系界面活性剤を使用することができる。前記界面活性剤の使用量としては、全固形分中の質量百分率が5%以下、特に2%以下であることが好ましい。

【0082】本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物においては、基体との密着性を向上させるために、添加剤として密着促進剤を含有させることができる。前記密着促進剤としては、官能性シランカップリング剤を好適に用いることができる。ここに、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシラン化合物を意味し、その具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。前記密着促進剤の好ましい使用量は、全固形分中の質量百分率が10%以下、特に0.05~5%であることが好ましい。

【0083】感光性層は、使用時には、塗布後の感光層表面の性状や、塗布欠陥の検査のために着色されていることが好ましいが、最終的な硬化画像は実質的に無色透明であることが必須である。この目的のために加熱や光照射により消色性着色剤を使用することができる。前記消色性着色剤は、それ自身が通常は150℃以上の温度で10分間~150分間の熱処理の過程で分解により消色するもの、系外に飛散するもの、他の成分との反応により分解し消色するもの等が使用できる。前記消色性着色剤としては、UV領域において透明性が高く、熱処理後に脱色性の優れたトリフェニルメタン染料が有利に使用できる。たとえば好ましい染料としては、クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、エチルバイオレット、オイルブルー#603、ビクトリアピュアブルーBOH、マラカイトグリーン、ダイヤモンドグリーンなどが挙げられ、そのほかに特開平10-97061号公報や特開平10-104827号公報や特公平3-68375号公報に記載の着色剤が有利に使用できる。前記消色性着色剤の好ましい使用量としては、全固形分中の質量百分率が10%以下であり、0.05~5%が特に好ましい。

【0084】その他に、ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが好ましい。前記熱重合防止剤としては、ハロイドキノン、p-メトキシフェノール、ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、*t*-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が好適に挙げられる。前記熱重合防止剤の添加量としては、全固形分中の質量百分率が、約0.01%~約5%が好ましい。

【0085】必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。前記高級脂肪酸誘導体の添加量としては、全固形分中の質量百分率が、約0.5%~約10%が好ましい。

【0086】さらに、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤等の公知の添加剤を加えてもよい。前記可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジベート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が好適に挙げられ、結合剤を使用した場合、エチレン性化合物と結合剤との合計質量に対し、10%以下添加することができる。

【0087】以上の添加剤の他に、種々の性能、例えば未硬化膜の硬度や、保護フィルムとの接着性を調整するために、現像性等に悪影響を与えない範囲で、アルカリ可溶性ポリマーを添加することができる。前記添加可能なアルカリ可溶性バインダポリマーとしては、一般に、側鎖にカルボン酸基を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭59-53836号公報、及び特開昭59-71048号公報に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が好適に挙げられる。また、側鎖にカルボン酸基を有するセルローズ誘導体も挙げるができる。この他に水酸基を有するポリマーに環状酸無水物を付加したものも好ましく使用することができる。特に、米国特許第4139391号明細書に記載のベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸の共重合体や、ベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸と他のモノマーとの多元共重合体も好適に挙げるができる。

【0088】前記添加可能なアルカリ可溶性バインドポリマーとしては、通常、50～300mg KOH/1gの範囲の酸価と、1000～300000の範囲の質量平均分子量を有するものが選択され使用される。前記酸価が50mg KOH/1g未満であると、アルカリ現像性が大きく低下し、また、300mg KOH/1gを超えると高濃度の遮光性画像が得られ難くなる。前記アルカリ可溶性バインドポリマーの質量平均分子量は、1000～300000の範囲が好ましく、特に、1000～250000の範囲がより好ましい。前記質量平均分子量が1000未満では、高濃度の遮光性画像の形成が困難であり、前記質量平均分子量が300000を超えると、現像性が極端に低下する。また、複数のアルカリ可溶性バインドポリマーを、組み合わせて添加使用してもよい。

【0089】＜ネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液の調製＞本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の溶液は、前記成分①と成分②と、必要に応じて、成分③とその他の添加剤とを、均一に混合することによって調製することができ、通常、各成分を有機溶剤に溶解して調製する。該有機溶剤としては、前記成分①、成分②、成分③及びその他の添加剤を溶解することができ、かつ、これらの成分と反応しないものであればよい。

【0090】前記有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が好適に挙げられる。中でも、エチ

レングリコールジメチルエーテル等のグリコールエステル類；エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類が好ましい。

【0091】さらに、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点有機溶剤を添加することもできる。その中でも、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエステル類、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類を、各成分の溶解性、及び塗膜の形成のしやすさの観点から好適に用いることができる。

【0092】前記有機溶剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0093】本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物について、塗布溶液を調製する場合においては、例えば、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂（成分①）と、エチレン性不飽和化合物（成分②）と、光重合開始剤と、その他の添加剤と、を所定の溶剤、及び／又はその混合液中に所定の割合で溶解することにより調製できる。本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の溶液は、例えば孔径0.2μmのマイクロ濾過フィルター等を用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0094】＜ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の塗膜形成＞本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、例えば、下記の如く、基体上にネガ型感光性熱硬化性樹脂塗膜を形成することができる。まず、前記方法により調製したネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の溶液を、基板表面に塗布し、通常は、オープン中で加熱乾燥を行うことにより溶剤を除去して感光性樹脂組成物の塗膜を形成する。前記組成物溶液の塗布方法としては、特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、スリットコート法、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、ダイコート法、ワイヤーバーコート法、ナイフコート法等の各種の方法を採用することができる。プリベークの条件としては、各成

分の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60～110℃で30秒間～15分間程度である。次に、本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料について説明する。

【0095】(ネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料) 本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料は、仮支持体上に、前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を設けたことを特徴とする。その中でも、仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と、中間層と、前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層とを、この順に設けた態様が好ましい。

【0096】本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料は、通常、透明のプラスチック製フィルム状仮支持体上に、溶剤に溶解したネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物をコーティング(塗布)することにより作製される。ここで、図1及び図2を用いて説明する。5 $\mu$ m～30 $\mu$ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルムなどの仮支持体11上に直接ネガ型感光性熱硬化性樹脂層12を塗布乾燥して、場合によって、保護フィルム13を該ネガ型感光性熱硬化性樹脂層の上に貼り合わせた構成のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を形成する(図1)。

【0097】一方、特許第2794242号や特開平10-97061号公報には下地の凹凸のために、転写時に基板と感光性樹脂層との間に、気泡が発生する問題に対応した多層構成の転写材料が知られている(図2)。例えば、仮支持体上21に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層22、及び中間層23を形成し、本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層の順に塗布され、さらに保護フィルム24がその上にラミネートされた、多層のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料も、本発明において好適に使用できる。

【0098】本発明におけるネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層は、前記塗布溶液を調製し、仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と、中間層とが、この順で塗布された上に、目的の応じた厚みで塗布乾燥するのが好ましく、ネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層の厚みは、0.1～20 $\mu$ mの範囲が好ましい。0.1 $\mu$ m未満では耐性が劣る硬化膜しか作れず、20 $\mu$ mを超えると現像性の低下、画像再現性の低下等の問題が発生する。このネガ型感光性熱硬化性樹脂層の膜厚は、前記範囲において各機能の必要に応じて任意に設定可能である。

【0099】例えば、配向分割のための突起パターンとして使用するときには、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層の膜厚としては、0.5 $\mu$ m～5 $\mu$ mが好ましく、2 $\mu$ m～4 $\mu$ mがより好ましい。また、COA方式やHA方式のカラーフィルターに用いられる絶縁膜として使用する際の膜厚としては、0.5 $\mu$ m～5 $\mu$ mが好ましく、硬化後薄膜の誘電率に応じて最適化される。

【0100】本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料において、仮支持体としては、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と良好な剥離性を有し、化学的及び熱的に安定であって、また可撓性の物質で構成されることが好ましい。具体的には、テフロン(登録商標)、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄いシートもしくはこれらの積層物が好ましい。良好な剥離性を得るためには、グロー放電等の表面処理はせず、またゼラチン等の下塗も設けないのが一般的である。もちろん感光性層とは離型性があり、仮支持体とは密着性のある下塗り層を設けることもできる。仮支持体の厚さとしては、5～300 $\mu$ mが好ましく、10 $\mu$ m～150 $\mu$ mがより好ましい。5 $\mu$ m以下ではラミネーション時の引っ張り強度が不足するため、伸びてしまい不都合なシワが入る。300 $\mu$ mより厚いと熱ラミネーションの熱伝導が遅れるためラミネーションの速度を高められない。

【0101】前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層を構成する樹脂としては、実質的な軟化点が80℃以下であることが好ましい。軟化点が80℃以下のアルカリ可溶性の熱可塑性樹脂としては、エチレンとアクリル酸エステル共重合体のケン化物、スチレンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ビニルトルエンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、及び(メタ)アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等の(メタ)アクリル酸エステル共重合体などのケン化物、から少なくとも1つ選ばれるのが好ましいが、さらに「プラスチック性能便覧」(日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発行)による軟化点が約80℃以下の有機高分子のうちアルカリ水溶液に可溶なものを使用することができる。

【0102】軟化点が80℃以上の有機高分子物質においてもその有機高分子物質中に該高分子物質と相溶性のある各種の可塑剤を添加して実質的な軟化点を80℃以下に下げることが可能である。また、これらの有機高分子物質中に仮支持体との接着力を調節するために実質的な軟化点が80℃を越えない範囲で各種のポリマーや過冷却物質、密着改良剤あるいは界面活性剤、離型剤等を加えることが可能である。

【0103】好ましい可塑剤の具体例としては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェートビフェニルジフェニルフォスフェートを挙げるができる。熱可塑性樹脂層の厚さは6 $\mu$ m以上が好ましい。熱可塑性樹脂層の厚みが5 $\mu$ m以下であると1 $\mu$ m以上の下地の凹凸を完全に吸収することが困難となる。また上限については、現像性、製造適性

から約100 $\mu$ m以下一般的であり、約50 $\mu$ m以下が好ましい。

【0104】前記中間層は、露光時の酸素遮断の目的と、熱可塑性樹脂層と感光性熱硬化性樹脂層間の不都合な混じり合い防止を目的として設けられる。中間層は、水又はアルカリ水溶液に分散又は溶解し、低い酸素透過性を示すものであればよく、公知のものが使用できる。例えば、特開昭46-2121号公報や特公昭56-40824号公報に記載のポリビニルエーテル/無水マレイン酸重合体、カルボキシアルキルセルロースの水溶性塩、水溶性セルロースエーテル類、カルボキシアルキル澱粉の塩、水塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、各種のポリアクリルアミド類、各種の水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種の澱粉およびその類似物からなる群の水溶性塩、スチレン/マレイン酸の共重合体、およびマレイネート樹脂さらにこれらの2種以上の組合わせを挙げることができる。その中でも、特に、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの組み合わせが好ましい。ポリビニルアルコールは鹸化率が80モル%以上であるものが好ましく、ポリビニルピロリドンの含有率としては、酸素遮断層固形物の1~75質量%が一般的であり、1~60質量%が好ましく、特10~50質量%がより好ましい。1質量%未満では、感光性樹脂層との十分な接着性が得られず、75質量%を超えると、酸素遮断能が低下する。酸素遮断層の厚さとしては、非常に薄く約0.1~5 $\mu$ mが好ましく、0.5~2 $\mu$ mがより好ましい。約0.1 $\mu$ m未満では酸素の透過性が高すぎ、約5 $\mu$ mを越えると、現像時または酸素遮断層除去時に時間がかかりすぎる。この中間層上に前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂層を形成して、本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を得ることができる。

【0105】なお、貯蔵の際の不純物付着や損傷を避けるために、薄い保護フィルムを設けることが好ましい。保護フィルムは、仮支持体と同一又は類似の材料から成ってもよいが、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層から容易に分離されなければならない。また、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層に積層する面の平滑性が重要で、0.1 $\mu$ m程度の突起や凹みがあっても感光性熱硬化性樹脂層への損傷となるので問題になる。これに適する材料としては、例えば、シリコン紙、ポリオレフィン又はポリテトラフルオールエチレンシートが好ましく、ポリプロピレンフィルム又はポリエチレンフィルムがより好ましい。前記保護フィルムの厚みとしては、約5~100 $\mu$ mが好ましく、7 $\mu$ m~15 $\mu$ mがより好ましい。

【0106】<ネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料による転写法>本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を用いて、ネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層を転写すべき基体上に、ラミネータにより該層を加熱、加

圧下で積層転写を行う。転写時の加熱圧着ロールの温度としては、50℃~150℃が好ましく、圧着時の線圧としては、5Kg/cm~25Kg/cmが有利な条件である。また、ラミネーションの速度としては、搬送速度で0.2m/分~4m/分が好ましい。加熱圧着ロール温度が130℃~140℃であり、圧着時の線圧が10Kg/cm~15Kg/cm、搬送速度が1m/分~3m/分であるのが、特に好ましい。

【0107】(ネガ型耐性画像形成方法)ここでは、本発明のネガ型耐性画像形成方法について説明する。本発明のネガ型耐性画像形成方法は、透明導電性配線を有する基体上に前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を形成した後、パターン露光を行う工程(工程①)と、現像により前記基体上における前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層の未露光部を除去してパターン形成を行う工程(工程②)と、150℃以上で加熱を行う工程(工程③)と、を有することを特徴とする。また、前記透明導電性配線を有する基体が、透明導電性配線の上及び下のいずれか一方に、カラーフィルター層を有する態様が好ましい。

【0108】<工程①-A工程~C工程>まず、透明導電性配線を有する基体上に前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層を形成した後、パターン露光を行う工程について、図3を用いて説明する。なお、図3は、カラーフィルターオンアレイ(COA)やハイパーチャ(HA)方式に用いられる絶縁層として、本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物を用いた場合についての実施の一形態、即ち、HAやCOA方式の透明配線基板モデルの作成工程を表したものである。

【0109】図3において、A工程に示すように、表面に酸化珪素皮膜を有するソーダガラス板、低膨張ガラス板、ノンアルカリガラス板、石英ガラス板等の公知のガラス板31あるいはプラスチックフィルムなどの透明基板上に、通常の方法で、半導体や抵抗や導体のスパッタリングやCVDにより金属・非金属類の薄膜を形成し、フォトリソグラフィーを組み合わせることにより、液晶ディスプレイにおける、TFTアレイ及びそれらを接続するための下ITO配線パターンを形成する(鈴木八十二著、液晶ディスプレイ工学入門、28頁~36頁、日刊工業新聞社刊1998年発行)。

【0110】なお、前記TFTアレイ及びそれらを接続するための下ITO配線パターン(透明導電性配線)の上に、カラーフィルター層を形成する態様が好ましく、また、該下ITO配線パターン(透明導電性配線)の下に、カラーフィルター層を形成する態様も好ましい。

【0111】続いて、B工程に示すように、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層33をこのパターン32の設置された基板31上に、前記塗布法や前記転写法により形成する。必要ならば、基板との密着性を改善する目的で、公知のシランカップリング処理工程を行うことができる。



シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0112】この後で、C工程に示すように、接続すべき下ITOパターン上のしかるべき位置にコンタクトホールという層間接続用の穴を開けるためのフォトマスク34を介してUV露光する。

【0113】B工程において形成されたネガ型感光性熱硬化性樹脂層に、C工程で所定のパターンのフォトマスクを介して光照射する際に、使用する光としては、例えばg線(波長436nm)、i線(波長365nm)および超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、アルゴンレーザ等の公知の光源からの連続状及び／又は輝線状の紫外線、KrFエキシマレーザ等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線が挙げられ、これらの中でも、g線、i線、及びこれらを含む300nm～440nm領域の紫外線が特に好ましい。また、特開平6-59119号公報に記載のように、400nm以上の波長の光透過率が2%以下である光学フィルター等を併用してもよい。

【0114】<工程②-D工程>次に、現像により前記基体上における前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物からなる層の未露光部を除去してパターン形成を行う工程(工程②)について説明する。図3のD工程に示すように、工程①でネガ型感光性熱硬化性樹脂からなる層を形成した後、アルカリ現像液で現像し、未露光部を溶解してパターン33Aを形成する。

【0115】前記ネガ型感光性熱硬化性樹脂層の現像液としては、アルカリ性物質の希薄水溶液を使用するが、さらに、水と混和性の有機溶剤を少量添加したものを用いてもよい。アルカリ性物質としては、アルカリ金属水酸化物類(例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)、アルカリ金属炭酸塩類(例、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム)、アルカリ金属重炭酸塩類(例、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム)、アルカリ金属ケイ酸塩類(例、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム)、アルカリ金属メタケイ酸塩類(例、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム)、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類(例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド)、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ

[4,3,0]-5-ノナンまたは燐酸三ナトリウム等が好適に挙げることができ、その中でも、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンがより好ましい。前記アルカリ性物質の濃度は、0.01質量%～30質量%であり、pHは8～14が好ましい。

【0116】また、前記水と混和性のある適当な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、 $\epsilon$ -カプロラクタム、N-メチルピロリドン等が好適に挙げられる。水と混和性の有機溶剤の濃度は、0.1質量%～30質量%が一般的である。

【0117】前記現像液には、さらに公知の界面活性剤を添加することができる。例えばノニオン型界面活性剤やアニオン型界面活性剤を添加できる。界面活性剤の濃度は0.01質量%～10質量%が好ましい。

【0118】現像液は、溶液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。さらに、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法、スプレー法等を利用することができる。露光部分の現像スカムを除去するには、現像液中の回転ブラシで擦るか湿潤スポンジで擦るなどの方法、あるいは現像液を噴霧した際の噴霧圧を利用する方法が好ましい。現像液の温度は、通常室温付近～40℃の範囲が好ましい。工程②における現像処理の後に水洗工程を入れることも可能である。即ち、パターンニングされたネガ型感光性熱硬化性樹脂層に対して、例えば、流水洗浄によるリンス処理を行うことができる。

【0119】<工程③-E工程>さらに、150℃以上で加熱を行う工程(工程③)について説明する。図3において、E工程に示すように、150℃以上の温度で10～150分間ベークし、露光後のメルトフローを起こさせて、コンタクトホール33Bの断面形状を滑らかな傾斜角にする。この熱処理工程中に硬化反応が進行し、該露光され現像された感光性光硬化性層は硬化する。引き続き、通常は180～250℃という温度下で、ITO膜15をスパッタ法により設ける。ITOの膜厚は通常、1500～2500オングストローム(0.15～0.25 $\mu$ m)である。

【0120】前記工程③の後、ホットプレート、オーブン等の加熱装置により焼成することにより、当該ネガ型感光性熱硬化性樹脂層の硬化処理を行う。この硬化処理における焼成温度としては、例えば150～250℃で



あり、焼成時間は、例えば、5～90分間（ホットプレート上で焼成を行う場合には5～30分間、オーブン中で焼成を行う場合には30～90分間）である。その後、必要に応じて、さらに超高圧水銀灯や電子線照射装置などによる放射線を全面に照射することで、未反応の光重合開始剤を分解することや、未反応モノマーの重合反応を進めて、膜全体の硬膜反応を進行させることもできる。このようにして、耐薬品性、耐熱性、及び透明性に優れたネガ型耐性画像を基板の表面上に形成することができる。

【0121】＜その他の工程－G工程～I工程－＞工程①～③の後、図3におけるG工程で示すように、上ITOのパターン化のために、ITOエッチング用フォトリジスト36を全面にコートして乾燥し、上ITOのパターンマスク34を通してUV光照射する。フォトリジストの塗布乾燥後の厚みは約1 $\mu$ m～約3 $\mu$ mである。レジスト像の現像後、通常の塩化鉄／塩酸混合液や臭化水素酸水溶液など酸性エッチング液により、レジストにカバーされていない部分のITOを溶解する。

【0122】その後、I工程に示すように、フォトリジストをレジスト剥離液により除去する。レジスト剥離液としては、特開昭51-72503号公報、特開昭57-84456号公報、米国特許4165294号明細書、ヨーロッパ公開特許0119337号明細書、特開平6-222573号公報等に記載されている。代表的な剥離液としてはモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの7：3の混合液が挙げられる。剥離工程は、通常は50℃～80℃で2分～10分間この剥離液中に浸漬する事により行われる。この時に、露光され熱硬化されたネガ型感光性熱硬化性層は該剥離液に対し十分な耐性を示す必要がある。さもないと絶縁層上のITOが不都合に脱離してしまうからである。また絶縁層は所望の絶縁性を確保する必要がある。薄膜で十分な絶縁性を実現するためには絶縁層の誘電率は4以下、好ましくは3.5以下である必要がある。

【0123】以上のネガ型耐性画像形成方法により、COAやHA方式における透明配線基板モデルが作製される。本発明のネガ型耐性画像形成方法において、用いられる感光性熱硬化性樹脂組成物としての条件としては、1) 液状組成物ならば塗布性、固体状組成物ならば基板への積層性、2) 画像形成性（写真性）、3) 画像形成後の熱フロー性4) 熱フロー後の硬化性（耐熱性）5) 耐剥離液性、6) 絶縁性、7) 無色透明性などが主なものとして要求される。

【0124】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制限されるものではない。

【0125】（実施例1）

＜ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物の合成＞メタクリル

酸40.3部、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート119.7部、シクロヘキシルメタクリレート90.0部（組成比は28：40：32）をメトキシプロピルアセテート500部に溶解した。この溶液を70℃、窒素気流下で加熱攪拌し、V-65（和光純薬（株）製 2,2'-アゾビス（2,4'-ジメチルバレロニトリル））2.75部を添加し、70℃で4時間加熱攪拌した。更に80℃で1時間加熱し、共重合体のメトキシプロピルアセテート溶液を得た。この溶液をn-ヘキサン1000部に攪拌下注いで共重合体を析出させ、得られた固体ポリマーを濾取し、風乾した。

【0126】＜ネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液の調製と絶縁層の形成（HA方式絶縁膜用塗布法）＞前記合成によって得られた共重合体 21質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート120質量部と、メチルエチルケトン52質量部とからなる混合溶液に溶解し、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート12.6質量部、2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-[4-(N,N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)-3-ブロモフェニル]-s-トリアジン0.41質量部、染料ヴィクトリアピュアブルーBOH（保土ヶ谷化学製）0.0225質量部とフッ素系界面活性剤F176PF（大日本インキ製）0.03質量部を溶解してネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液C1を得た。次に、回転式塗布機で、TF TとITOの配線パターンを有するガラス基板上にネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液C1を塗布し、100℃のオーブン中で2分間乾燥し、4 $\mu$ m厚の感光性層が得られた。

【0127】この感光性層上に、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製；PVA205、鹸化度：80モル％）3質量部と、蒸留水97質量部からなる酸素遮断層用塗液P1を膜厚が2 $\mu$ mとなるように塗布し、100℃で2分間乾燥し表面にタッキネスの無い塗膜を得た。これに種々の穴径を有するテストチャートであるフォトマスクを重ねて、2KW超高圧水銀灯で、600mj/cm<sup>2</sup>の露光を行い、1質量％モノエタノールアミン水溶液を用いてスプレー現像機で現像した。その後全面に超高圧水銀灯を用いて1000mj/cm<sup>2</sup>の光量で露光し、その後200℃のオーブン中で30分加熱した。

【0128】得られた絶縁層画像の解像された穴径は4 $\mu$ mであり、また現像残膜がなく、ホール形状もスロープが23度と良好であった。またベーク後の膜厚変化はベーク前の-40％であり、耐熱性が優れていた。透過率は350nmの波長で97％であった。

【0129】この絶縁膜上に、スパッタ法により、0.2 $\mu$ m厚のITO膜を得た。この上にさらに市販のネガ型のITOエッチングレジストをコーティングし、乾燥した後で、マスクを介して露光後、酸性エッチャントにより、ITOレジストで被覆されていない部分を除去した後で、ITOエッチングレジストを80℃で10分間

モノエタノールアミンとジメチルスルホキシド（質量比 7 : 3）からなる剥離液に浸漬して剥離したが、下地の絶縁層は膨潤もせず、ITOの密着も良好であった。また、得られた上ITOのコンタクトホールの下ITO配線との密着も優れていたことからこの材料の現像残膜がないことが確認された。さらに、本ネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液を容器に密閉し、50℃で4日間放置後、粘度の変化を測定したところ、全く変化がないことが認められた。

【0130】（比較例1）前記実施例1で用いた共重合体（ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物）の代わりに、ベンジルメタクリレート73モル%とメタクリル酸27モル%からの共重合体（酸価101mg KOH/1g、質

〔熱可塑性樹脂層形成用塗布液の組成 H1〕

メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／	
ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体	
（共重合組成比（モル比）＝55／11．7／4．5／28．8、	
質量平均分子量＝80000）	15．0質量部
BPE-500（新中村化学（株）製の多官能アクリレート）	7．0質量部
F177P（大日本インキ（株）製のフッ素系界面活性剤）	0．3質量部
メタノール	30．0質量部
メチルエチルケトン	19．0質量部
1-メトキシ-2-プロパノール	10．0質量部

【0132】次に、上記熱可塑性樹脂層上に下記組成B1から成る塗布液を塗布乾燥させ、乾燥膜厚が1．6μ

〔中間層形成用塗布液の組成 B1〕

ポリビニルアルコール	
（クラレ（株）製のPVA205、鹸化度：80モル%）	130質量部
ポリビニルピロリドン	
（GAFコーポレーション社製のPVP、K-30）	60質量部
蒸留水	2110質量部
メタノール	1750質量部

【0133】前記熱可塑性樹脂層及び中間層を有する仮支持体の上に、下記組成C2のネガ型感光性熱硬化性樹脂層形成用塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が4μmの感光性樹脂層を形成し、さらにこの感光性樹脂層の上

〔ネガ型感光性熱硬化性樹脂層形成用塗布液の組成 C2〕

合成例の共重合体（酸価＝140mg KOH/1g、	
質量平均分子量＝10万）	21．0質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	30．0質量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	10．0質量部
フッ素系界面活性剤F176PF（大日本インキ製）	0．25質量部
ビクトリアピュアーブルーBOH（保土ヶ谷化学製）	0．225質量部
2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-4-	
（N，N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ）-3-	
プロモフェニル]-s-トリアジン	0．45質量部
メチルエチルケトン	13．0質量部

【0134】TFTアレイと下ITOからなる配線を形成した、ガラス基板（厚さ0．7mm）の上に、下記表1の各感光層形成用塗布液組成の各塗布液を用いて、前

量平均分子量約10万）を用いて、それ以外は実施例1と同様にHAの絶縁膜を形成した。ITO膜のエッチングレジストを、モノエタノールアミンとジメチルスルホキシド（質量比7 : 3）の混合液で80℃10分間浸漬し剥離したところ、絶縁膜は膨潤していた。これを乾燥後、この基板に対し、テープ剥離テスト試験を行ったところITO膜が剥がれてしまった。

【0131】（実施例2）

<ネガ型感光性熱硬化性樹脂溶液の調製、及びカラーフィルター上への絶縁層形成（COA転写法）>厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの仮支持体上に、下記の組成H1からなる塗布液を塗布乾燥させ、乾燥膜厚が20μmの熱可塑性樹脂層を設けた。

m厚の中間層を設けた。

に、ポリプロピレン（厚さ12μm）の被覆シートを圧着して、多層のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を作成した。

述の仮支持体上の熱可塑性樹脂層と中間層を塗布したシート上に塗布し乾燥すること（それぞれ乾燥膜厚2μm）により、R、G、B、及びブラックマトリックス用

の転写材料を形成した。これらを用いて、下ITO基板上に転写パターン露光、現像、ベークにより、それぞれ膜厚1.8 $\mu$ mのブラックマトリックスと、各画素に20 $\mu$ m $\phi$ のサイズで傾斜角30度のコンタクトホールを

開けたR、G、B画素を形成し、カラーフィルターを作成した。

【0135】

【表1】

	R層	G層	B層	K層
ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (モル比=73/27 質量平均分子量=3万)	1.34	3.26	2.18	1.8
2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸/メチルメタクリレート/ ベンジルメタクリレート共重合体(モル比=7/15/73/5、 酸価77mg KOH/1g、質量平均分子量=8万)	—	—	—	1.9
ジベンチリスリールヘキサアクリレート	3.75	4.01	3.95	2.7
2-トリクロロメチル-5-(p-スチリスチル)-1,3,4-オキサジアゾール	0.31	0.19	0.2	0.14
7-[2-[4-(3-ヒドロキシメチルベンジリノ)-6-ジエチルアミノ] トリアジルアミノ]-3-フェニルナリノ]	1.89	1.28	0.25	—
フッ素系界面活性剤 (大日本インキ(株)製、フッ素 F176PF)	0.07	0.13	0.12	0.09
フエチアジン	0.05	0.004	0.02	0.02
C.I. ピグメントレッド254分散液(富士フイルムオーリン(株)製、 RT-107、固形分濃度=24質量%)	24.1	—	—	—
C.I. ピグメントグリーン36分散液(富士フイルムオーリン(株)製、 GT-2、固形分濃度=30質量%)	—	19.9	—	—
C.I. ピグメントイエロー138分散液(富士フイルムオーリン(株)製、 YT-123、固形分濃度=23質量%)	—	19.1	—	—
C.I. ピグメントブルー15:8分散液(御園色素(株)製、 MHIブルー7075M、固形分濃度=18質量%)	—	—	45.9	—
カーボンブラック (窒素吸着法比表面積=90m <sup>2</sup> /g、吸油量=60cc/100g)	—	—	—	3.5
ノロレングリコールモノメチルエーテルアセテート	35.5	12.6	7.8	40
メチルエチルケトン	30	39.6	39.5	60

【0136】前記ブラックマトリックスとR、G、Bの画素を有するカラーフィルターの上に、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層形成材料から被覆シートを除去後、ラミネータを用いてネガ型感光性熱硬化性樹脂層表面を重ねて積層し、仮支持体を除去後に絶縁性層形成用コンタクトホールパターンを有するフォトマスクを重ねて300mj/cm<sup>2</sup>のUV露光を行った。1質量%トリエタノールアミン水溶液を用いて熱可塑性樹脂層及び中間層を溶解除去した。この際、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層は実質的に現像されていなかった。

【0137】次に、1質量%モノエタノールアミン水溶液を使用して露光部を除去することで現像した後で、180℃のオープン中で1時間ベークした。熱硬化処理された露光済みネガ型感光性熱硬化性樹脂層である絶縁層の膜厚は3.2 $\mu$ mで、鉛筆硬度は8H、誘電率は2.5(1kHz)であった。コンタクトホール部の形状は、底のサイズが8 $\mu$ m $\phi$ で傾斜角が25度で良好な、すり鉢状であった。また実質的に無色透明であり、光透過率

は350nmの波長で95%であった。この上からITOのスパッタを行い、0.2 $\mu$ m厚の透明導電性層を形成した。この上にフォトリソを塗布乾燥し、透明電極のパターンを有するマスクを重ねて露光し、現像後レジストに覆われていないITO部分を酸性エッチャントでエッチング後に、モノエタノールアミンとジメチルスルホキシド(質量比7:3)の混合溶液を用い、80℃10分間浸漬する事によりフォトリソを剥離したところ、フォトリソは剥離され、絶縁層にはITOの剥がれもなく、膨潤によるシワなどの損傷も認められなかった。

【0138】(比較例2)下記組成C2からなる感光性絶縁層形成用塗布液(特開平10-97061号明細書の実施例1に記載)を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が4 $\mu$ mの感光性絶縁層を形成した材料を用いたこと以外は、実施例2と同様にして下ITO基板上に絶縁層形成を行った。

〔ネガ型感光性絶縁層形成用塗布液の組成 C2〕

スチレン/無水マレイン酸共重合体のベンジルアミン変性物

(スチレン/無水マレイン酸=60/40(モル比)、

無水マレイン酸に等量のベンジルアミンを反応させたもの、

酸価=150mg KOH/1g、質量平均分子量=1.3万)

14質量部

F-176

(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)	0.1質量部
ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.01質量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	11質量部
2-(p-ブトキシスチリル)-5-トリクロロメチル- 1,3,4-オキサジアゾール	0.5質量部
アイゼンマラカイトグリーン(保土ケ谷化学(株)製)	0.5質量部
メタノール	25質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	25質量部
メチルエチルケトン	25質量部

【0139】得られた絶縁層は、実施例2に記載のレジスト剥離工程でモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの質量比7:3の混合溶液で剥離液処理を行ったところ、膨潤し、ITO膜剥がれが生じた。また、この感光性熱硬化性樹脂層転写材料を用いた場合、20 $\mu$ m径より小さなコンタクトホールを開けることができなかった。

#### 【0140】(実施例3)

<配向分割用突起パターンの形成>所定サイズのガラス基板上に0.1 $\mu$ m厚のクロム金属をスパッタリングで作成し、フォトレジストを用いてエッチングを行い所定サイズ、形状の格子状のブラックマトリックスを得た。その後、実施例2と同様のRGB転写型形成材料を用いて赤色、緑色、青色の所定サイズ、形状のパターンを作成した。その上にスピナーを用いてアクリル樹脂系の保護層を形成し平坦化を施し、さらにその上に透明電極としてITOを付与した。

【0141】実施例2に示したと同様な多層のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料(ただし感光性樹脂層の膜厚は2 $\mu$ )を作製し、保護フィルムを剥離し、ネガ型感光性熱硬化性樹脂層面上に上記基板上に、ラミネータ(装置名:VP-II,大成ラミネータ(株)製)を用いて、線圧15Kg/cm、130℃の加圧加熱条件下、搬送速度1m/分で貼り合わせた。その後、仮支持体を熱可塑性樹脂層から剥離し、仮支持体を除去した。次に、所定のフォトマスクを該ネガ型感光性熱硬化性樹脂層表面から70 $\mu$ m離して超高圧水銀灯で50mj/cm<sup>2</sup>のプロキシミティー露光し、その後、1質量%トリエタノールアミン水溶液を用いて熱可塑性樹脂層および中間層を溶解除去した。この際、感光性樹脂層は実質現像されていなかった。

【0142】次いで、1質量%モノエタノールアミン水溶液を用いて感光性熱硬化性樹脂層を現像し、ブラシ工程を経て不要部を除去した後、230℃オープン中で120分間ベークして、カラーフィルター基板上に線幅15 $\mu$ m、中央部高さ約1.5 $\mu$ mの蒲鉾型断面を与える透明な画素パターンが形成できた。

#### 【0143】

【発明の効果】本発明によると、保存安定性に優れており、使用し易く、pH10程度の弱アルカリ性水溶液により現像可能であり、解像度が高く、熱硬化後の着色が

なく透明性に優れ、耐熱性、耐薬品性、及び絶縁性にも優れたネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によると、転写法(ラミネート方式)に使用可能であり、可とう性に富んだ塗工品が製造可能で、実質的に無色透明であり、耐熱性及び耐薬品性に優れた画像を与えることのできる、保存安定性に優れたネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料を提供することができる。さらに、本発明によると、転写法(ラミネート方式)により、熱硬化処理後、実質的に無色透明であり、保存安定性、耐熱性、耐薬品性及び絶縁性に優れた画像を与えることのできるネガ型耐性画像形成方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料の断面図である。

【図2】 本発明に基づく多層のネガ型感光性熱硬化性樹脂層転写材料の断面図である。

【図3】 本発明のネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物を用いた、透明導電性配線板の製造方法を説明するための工程図である(TFTは省略してある)。

#### 【符号の説明】

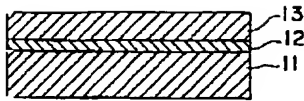
- 11 仮支持体
- 12 感光性熱硬化性層
- 13 保護フィルム
- 21 仮支持体
- 22 アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層
- 23 中間層
- 24 感光性熱硬化性層
- 25 保護フィルム
- A工程 ITO配線基板の準備
- B工程 ネガ型感光性熱硬化性樹脂組成物層の形成
- C工程 マスクを介したパターン露光
- D工程 現像
- E工程 ポスト露光とベーク
- F工程 ITO膜のスパッタによる形成
- G工程 エッチングレジスト塗布乾燥、パターン露光
- H工程 エッチングレジスト現像
- I工程 エッチングレジスト剥離
- 31 ガラス基板
- 32 下ITOパターン
- 33 ネガ型感光性熱硬化性樹脂層

34 フォトマスク

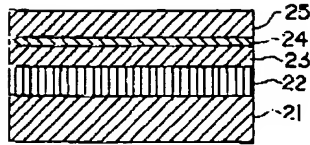
36 エッチングレジスト

35 上ITO

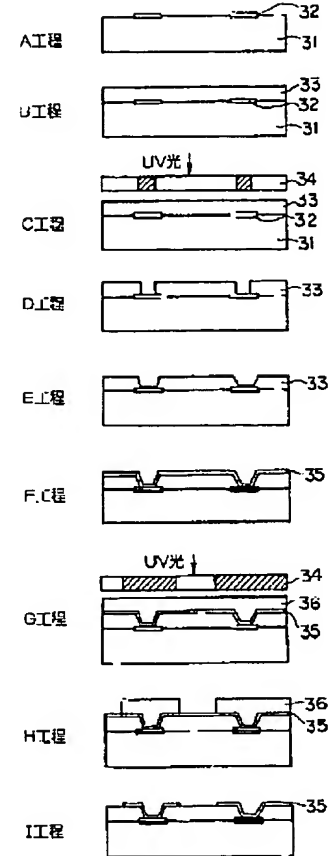
【図1】



【図2】



【図3】



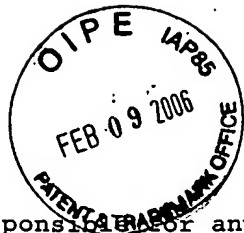
フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I	(参考)
C 08 F	222/00		C 08 F 222/00	
	265/00		265/00	
G 03 F	7/004	5 1 2	G 03 F 7/004	5 1 2
	7/027		7/027	
	7/028		7/028	
	7/11	5 0 3	7/11	5 0 3
	7/40	5 0 1	7/40	5 0 1

(72)発明者 若田 裕一  
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
 フィルム株式会社内

(72)発明者 山本 瑞木  
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
 フィルム株式会社内

F ターム ( 参考 ) 2H025 AA02 AA04 AA06 AA07 AA08  
AA10 AA20 AB11 AB13 AB17  
AC01 AD01 BC31 BC51 CA01  
CA14 CA28 CB13 CB14 CB43  
CB52 DA33 DA40 EA08 FA03  
FA17 FA29  
2H096 AA00 AA27 AA28 BA05 BA20  
CA05 CA16 EA02 GA08 HA01  
JA04  
4J011 AA05 AC04 CA01 CA02 PA69  
PB40 PC02 QA12 QA13 QA17  
QA19 QA22 QA27 QB13 RA03  
RA12 SA73 SA76 SA78 SA87  
SA90 UA01 VA01 WA01  
4J026 AA42 AA43 AA48 BA28 BA32  
DA02 DA04 DA12 DA13 DA15  
DB05 DB06 DB36 GA06 GA07  
4J100 AB02R AB03R AB04R AB07Q  
AB07R AB08R AB09R AE02R  
AE03R AE09R AG02R AG04R  
AJ01Q AJ02Q AJ03Q AJ08Q  
AJ09Q AK31Q AK32Q AL03R  
AL04R AL08P AL08R AL09Q  
AL09R AL11R AL14R AL34R  
AL44R AM15R AM17R AM19R  
AM21R AM43R AQ08R AQ12R  
AQ26R BA02P BA03P BA04P  
BA04R BA05P BA05R BA06P  
BA06R BA12P BA12R BA15P  
BA16Q BA16R BA20R BA22P  
BA31R BA55P BB00P BB01P  
BB03P BB05P BB07P BC04R  
BC43P BC43Q BC43R CA04  
CA05 DA39 JA38



## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

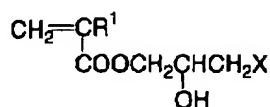
---

[Claim(s)]

[Claim 1] The negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent characterized by containing at least the alkali fusibility resin obtained when the mass percentage in total solids copolymerizes the polymerization nature monomer and carboxylic-acid radical content monomer which are 10 - 90%, and which are expressed with the following general formula (I) at least, the ethylene unsaturated compound which is 5 - 50%, and the photopolymerization initiator which is 0.1 - 50%.

[Formula 1]

一般式 (I)



In said general formula (I), R<sup>1</sup> expresses a hydrogen atom or a methyl group. X expresses the alkoxy group and aryloxy group in which the halogen atom, the hydroxy group, and the carbon number may have the substituent of 1-12, an alkylcarbonyloxy radical, an aryl-carbonyloxy group, alkoxy carbonyloxy group, aryloxy carbonyloxy group, an alkylsulfonyloxy radical, or an arylsulfonyloxy radical. Said substituent is chosen from a halogen atom, a hydroxy group, an alkoxy group, and an aryl group.

[Claim 2] The negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent according to claim 1 which is alkali fusibility resin obtained when said alkali fusibility resin copolymerizes the polymerization nature monomer expressed with said at least 5-80-mol % of general formula (I), and said 5 - 80-mol % carboxylic-acid radical content monomer.

[Claim 3] The negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient characterized by preparing the layer which consists of a negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent according to claim 1 or 2 on a temporary base material.

[Claim 4] The negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient according to claim 3 which prepared the alkali fusibility thermoplastics layer, the interlayer, and the layer that consists of a negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent according to claim 1 or 2 on the temporary base material at this order.

[Claim 5] The negative-mold resistance image-formation approach characterized by to have the process which performs pattern exposure, the process which removes the unexposed section of the layer which consists of said negative-mold photosensitivity thermosetting-resin constituent on said base by development, and performs pattern formation, and the process which heats above 150 degrees C after forming the layer which consists of a negative-mold photosensitivity thermosetting-resin constituent according to claim 1 or 2 on the base which has transparent conductive wiring.

[Claim 6] The negative-mold resistance image formation approach according to claim 5 that the base which has said transparent conductive wiring is a base which has a color filter layer after transparent conductive wiring and in either the bottom.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent, a negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient, and the negative-mold resistance image formation approach. In detail Spacers for panels, such as a liquid crystal display component, the liquid crystal orientation division control material on an insulator layer and a color filter, overcoat material for flattening (these may be hereafter called the "structure"), etc. It is related with the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent for forming, a negative-mold photosensitivity heat-curing resin layer imprint ingredient, and the suitable negative-mold resistance image formation approach to manufacture said structure with a replica method (lamination method).

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the needs of detailed structure formation which have the resolution whose transparency is about 5-20 microns, and have height of about 1-10 microns are expanded. As the structure, the insulator layer for the micro condenser lens for color filters, the spacer for liquid crystal display panels, and high aperture method ("HA method" may be called hereafter) liquid crystal displays, the insulator layer for color filter-on array method ("COA method" may be called hereafter) liquid crystal displays, the structure for orientation division on a color filter, the liquid crystal orientation control material for plasma address system liquid crystal displays, the overcoat material for flattening on a color filter, etc. are mentioned, for example.

[0003] What consists of a component of photosensitive components, such as a resin constituent which added the epoxy cross linking agent to the positive type photosensitivity matter, and a resin constituent which added the epoxy cross linking agent to the negative-mold photosensitivity matter, a cross linking agent, resin, or cross-linking resin has been used conventionally at these structure formation. for example, 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonate which are alkali fusibility resin and a sensitization agent at JP,3-223702,A, a heat-curing agent, and a solvent -- since -- the positive type sensitive material for lens formation which changes is indicated. Moreover, an ARUKI roll melamine system cross linking agent is indicated by this official report as a cross linking agent, pattern formation is carried out to it with photolithography after forming a paint film on a color filter using these ingredients, and the purport which can form a micro condenser lens by the 1 - 30-minute about room and heat-treating at 100-160 degrees C is indicated.

[0004] Moreover, after the positive type photoresist constituent containing the copolymer of hydroxystyrene and methyl methacrylate, a quinone diazide radical content compound, and thermosetting resin being indicated by JP,5-158232,A and carrying out pattern formation by an optical exposure and development, ultraviolet rays are irradiated completely, heat-treatment for 2 - 15 minutes is performed at 100-300 degrees C, a pattern is fluidized, and the approach of forming a semicircle ball-like micro lens is indicated. In addition, as said thermosetting resin, melamine resin, a urea-resin, alkoxy methylation melamine resin, an alkoxy methylation urea-resin, etc. are mentioned.

[0005] Furthermore, if the projection pattern of zigzag is formed on a liquid crystal cell substrate and the liquid crystal orientation film is formed on it, as a result of realizing orientation division, it is indicated by the patent No. 2947350 official report that the angle of visibility in a liquid crystal display is improved. The novolak mold photoresist is used as said projection pattern formation ingredient. Moreover, the purport which can obtain the orientation by which the direction whose cross section of a projection pattern is the projection pattern of a boiled-fish-paste (cylinder) form was stabilized more is indicated. However, as said projection pattern formation ingredient, when a novolak mold photoresist

is used, coloring slight to the boiled-fish-paste-like projection pattern after BEKU takes place, and there is a problem that thermal resistance and chemical resistance are missing.

[0006] There is a problem of being hard to use it with said constituent since the preservation stability of a photosensitive constituent is inadequate when it is inferior to thermal resistance and solvent resistance when cross linking agents, such as melamine resin, are not included, and a well-known cross linking agent is included although structure formation of the micro lens excellent in a configuration and transparency, a projection pattern, etc. is possible.

[0007] In order to realize the liquid crystal display of HA method, the approach of forming the structure of insulating transparency resin on a TFT array substrate is indicated by the U.S. Pat. No. 5641974 specification. It is indicated that a dielectric constant uses about five or less benz-cyclo-butene (BCB) and a transparent photopolymerization system photopolymer as a negative-mold photopolymer in order to form a contact hole in connecting between a transparent electrode and drains as the example.

[0008] The liquid crystal display of the COA method which realizes a high numerical aperture is indicated by forming an insulating color filter in a TFT substrate side by U.S. Pat. No. 5994721. Moreover, the approach of forming a transparent and colorless insulating photopolymer layer on a color filter layer is also indicated.

[0009] The radiation-curing nature constituent the object for the spacers of a liquid crystal display containing an acrylic copolymer, an acidic group content monomer / allyl compound methacrylate copolymer, a radiation-sensitive compound, and a solvent or for protective layers is indicated by JP,11-323057,A.

[0010] Although the negative-mold photopolymer mentioned above is excellent in transparency or insulation, it has the problem that the resistance (chemical resistance) over the organic solvent system exfoliation liquid used in the exfoliation process of etching resist is inadequate. Moreover, the constituent which consists of a polymer acid binder, polyfunctional monomer, a photoinitiator, and an aldehyde condensation resin precursor is indicated by JP,59-151152,A. Although the hardening film obtained from this constituent is excellent also in transparency or chemical resistance, the preservation stability of a constituent is not only insufficient, but it has the problem of being inadequate, in the capacity to obtain the resolution of about 5 micrometers - about 10 micrometers.

[0011] The method of carrying out spreading desiccation of the photosensitive constituent on a film base material beforehand, providing as a film resist on the other hand, imprinting a photosensitive layer on a substrate using it, and giving a photosensitive layer on a substrate is called a replica method (the laminating method), and thin film formation for the sex from Takao and high quality is possible for it. The approach which used this type of ingredient is indicated by JP,10-97061,A and JP,10-206888,A. That is, an overcoat film (negative mold) is stuck by the laminating method, and the approach of forming the interlayer insulation film which has the description in performing pattern NINGU is indicated. Since the homogeneity of thickness is excellent, the photopolymer layer for the insulator layer formation obtained by this approach has the good homogeneity by the size precision and the location of a contact hole. However, since there is nothing that combines chemical resistance and preservation stability, manufacturing HA, the insulating layer for COA, a liquid crystal orientation control material, etc. by high yield has the problem of being difficult in a well-known ingredient.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the problem in said former, and makes it a technical problem to attain the following purposes. That is, this invention sets it as the 1st purpose to offer the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent which was excellent in preservation stability, is easy to use it, development is possible, and whose resolution is high, does not have the coloring after heat curing by the with a pH of about ten weak alkaline water solution, was excellent in transparency, and was excellent also in thermal resistance, chemical resistance, and insulation. Moreover, this invention is usable to a replica method (lamination method), it can manufacture the coating article which was rich in flexibility, is substantially transparent and colorless, and sets it as the 2nd purpose to offer the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient excellent in preservation stability which can give the image excellent in thermal resistance and chemical resistance. Furthermore, with a replica method (lamination method), this invention is substantially transparent and colorless, and sets it as the 3rd purpose to offer the negative-mold resistance image formation approach that the image excellent in preservation stability, thermal resistance, and chemical resistance can be given.

[0013]

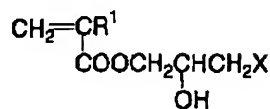
[Means for Solving the Problem] A means to solve said technical problem is as follows. Namely, <1> The mass

percentage in total solids is the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent characterized by containing at least the alkali fusibility resin obtained by copolymerizing the polymerization nature monomer and carboxylic-acid radical content monomer which are 10 - 90%, and which are expressed with the following general formula (I) at least, the ethylene unsaturated compound which is 5 - 50%, and the photopolymerization initiator which is 0.1 - 50%.

[0014]

[Formula 2]

一般式 (I)



[0015] In said general formula (I), R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group. X expresses the alkoxy group and aryloxy group in which the halogen atom, the hydroxy group, and the carbon number may have the substituent of 1-12, an alkylcarbonyloxy radical, an aryl-carbonyloxy group, alkoxy carbonyloxy group, aryloxy carbonyloxy group, an alkylsulfonyloxy radical, or an arylsulfonyloxy radical. Said substituent is chosen from a halogen atom, a hydroxy group, an alkoxy group, and an aryl group.

[0016] <2> Said alkali fusibility resin is a negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent given in the above <1> which is alkali fusibility resin obtained by copolymerizing the polymerization nature monomer expressed with said at least 5-80-mol % of general formula (I), and said 5 - 80-mol % carboxylic-acid radical content monomer.

[0017] <3> It is the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient characterized by preparing the layer which consists of the above <1> or a negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent given in <2> on a temporary base material.

<4> It is a negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient given in the above <3> which prepared the alkali fusibility thermoplastics layer, the interlayer, and the layer set to the above <1> or <2> from the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of a publication on the temporary base material at this order.

[0018] <5> After forming the layer which consists of the above <1> or a negative-mold photosensitivity thermosetting-resin constituent given in <2> on the base which has transparent conductive wiring, it is the negative-mold resistance image-formation approach characterized by to have the process which performs pattern exposure, the process which removes the unexposed section of the layer which consists of said negative-mold photosensitivity thermosetting-resin constituent on said base by development, and performs pattern formation, and the process which heat above 150 degrees C.

<6> The base which has said transparent conductive wiring is the negative-mold resistance image formation approach given in the above <5> which is the base which has a color filter layer after transparent conductive wiring and in either the bottom.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of this invention, a negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient, and the negative-mold resistance image formation approach are explained to a detail. Here, the negative-mold photosensitivity heat-curing resin constituent of this invention is explained.

[0020] (Negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent) The negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of this invention The alkali fusibility resin obtained when the mass percentage in total solids copolymerizes the polymerization nature monomer and carboxylic-acid radical content monomer which are 10 - 90%, and which are expressed with the following general formula (I) at least (component \*\*), It is characterized by containing at least the ethylene unsaturated compound (component \*\*) which is 5 - 50%, and the photopolymerization initiator (component \*\*) which is 0.1 - 50%.

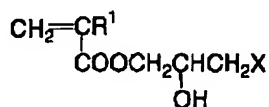
[0021] The alkali fusibility resin obtained by copolymerizing <component \*\*> component \*\*, i.e., the polymerization nature monomer and carboxylic-acid radical content monomer expressed with the following general formula (I), is cross-linking resin with which crosslinking reaction is started at an elevated temperature and which has a hydroxyl

group and a carboxylic-acid radical. It sets to the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of this invention, and as a mass percentage of component \*\* in total solids, 10 - 90% is desirable, 20 - 80% is more desirable, and especially 30 - 70% is desirable. Component \*\* may be alkali fusibility resin obtained by carrying out copolymerization of these monomers and the ethylene partial saturation monomer which can be copolymerized to the polymerization nature monomer expressed with the following general formula (I), and a carboxylic-acid radical content monomer by the case unlike these monomers.

[0022]

[Formula 3]

一般式 (I)



[0023] In said general formula (I), R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group.

[0024] X expresses the alkoxy group and aryloxy group in which the halogen atom, the hydroxy group, and the carbon number may have the substituent of 1-12, an alkylcarbonyloxy radical, an aryl-carbonyloxy group, alkoxy carbonyloxy group, aryloxy carbonyloxy group, an alkylsulfonyloxy radical, or an arylsulfonyloxy radical.

[0025] As an alkoxy group in which said carbon number may have the substituent of 1-12, for example, a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, an iso-propoxy group, an n-butoxy radical, an n-pentyloxy radical, an n-hexyloxy radical, and n-dodecyloxy radical are mentioned, also in it, a methoxy group, an ethoxy radical, and n-propoxy group are desirable, and a methoxy group is more desirable.

[0026] As an aryloxy group in which said carbon number may have the substituent of 1-12, for example, a phenoxy group, p-methylphenoxy radical, o-methylphenoxy radical, m-methylphenoxy radical, p-ethyl phenoxy group, an alpha-naphthoxy radical, 4-methyl naphthoxy radical, p-methoxy phenoxy group, and p-chloro phenoxy group are mentioned, also in it, a phenoxy group, p-methylphenoxy radical, and p-chloro phenoxy group are desirable, and a phenoxy group is more desirable.

[0027] As an alkylcarbonyloxy radical on which said carbon number may have the substituent of 1-12, for example, an acetoxy radical, a chloro acetoxy radical, a propionyloxy radical, a fluoro acetoxy radical, a BUROMOSETOKISHI radical, and a phenoxy acetoxy radical are mentioned, also in it, an acetoxy radical and a chloro acetoxy radical are desirable, and an acetoxy radical is more desirable.

[0028] As an aryl-carbonyloxy group in which said carbon number may have the substituent of 1-12, for example, a benzoyloxy radical, p-methyl benzoyloxy radical, p-chlorobenzo yloxy radical, alpha-naphthoyl oxy-radical, and 4-methyl naphthoyl oxy-radical are mentioned, also in it, a benzoyloxy radical and p-chlorobenzo yloxy radical are desirable, and a benzoyloxy radical is more desirable.

[0029] As alkoxy carbonyloxy group in which said carbon number may have the substituent of 1-12, for example, a methoxycarbonyloxy radical, an ethoxycarbonyloxy radical, and benzyloxy carbonyloxy group are mentioned, also in it, a methoxycarbonyloxy radical and an ethoxycarbonyloxy radical are desirable and a methoxycarbonyloxy radical is more desirable.

[0030] As aryloxy carbonyloxy group in which said carbon number may have the substituent of 1-12, for example, a phenoxy carbonyloxy radical, p-chloro phenoxy carbonyloxy radical, p-fluorophenoxy carbonyloxy group, and alpha-naphthoxy carbonyloxy group are mentioned, also in it, a phenoxy carbonyloxy radical and p-chloro phenoxy carbonyloxy radical are desirable, and a phenoxy carbonyloxy radical is more desirable.

[0031] As an alkylsulfonyloxy radical on which said carbon number may have the substituent of 1-12, for example, a methyl sulfonyloxy radical, a chloro methyl sulfonyloxy radical, a fluoro methyl sulfonyloxy radical, and a TORIKURORO methyl sulfonyloxy radical are mentioned, also in it, a methyl sulfonyloxy radical and a chloro methyl sulfonyloxy radical are desirable, and a methyl sulfonyloxy radical is more desirable.

[0032] As an arylsulfonyloxy radical on which said carbon number may have the substituent of 1-12, for example, a benzene sulfonyloxy radical, a p-toluenesulfonyloxy radical, p-chlorobenzene sulfonyloxy radical, p-fluorobenzene sulfonyloxy radical, and alpha-naphthalene sulfonyloxy radical are mentioned, also in it, a benzene sulfonyloxy radical and a p-toluenesulfonyloxy radical are desirable, and a benzene sulfonyloxy radical is more desirable.

[0033] Said substituent is chosen from a halogen atom, a hydroxy group, an alkyl group, an alkoxy group, and an aryl group. As said halogen atom, for example, a chlorine atom, a fluorine atom, a bromine atom, and an iodine atom are mentioned, and a chlorine atom and a fluorine atom are desirable also in it. As said alkyl group, for example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, n-hexyl group, and n-dodecyl are mentioned, and a methyl group, an ethyl group, and n-propyl group are desirable also in it. As said alkoxy group, for example, a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, an iso-propoxy group, an n-butoxy radical, an n-hexyloxy radical, and n-dodecyloxy radical are mentioned, and a methoxy group, an ethoxy radical, and n-propoxy group are desirable also in it. As said aryl group, for example, a phenyl group, p-chlorophenyl radical, m-methylphenyl radical, p-fluoro phenyl group, and alpha-naphthyl group are mentioned, and a phenyl group and p-chlorophenyl radical are desirable also in it. And a chlorine atom, a methyl group, a methoxy group, and a phenyl group are more desirable also in said substituent.

[0034] As an example of a polymerization nature monomer expressed with said general formula (I) 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-BUROMO-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-fluoro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-iodine-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-methoxy-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-ethoxy-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-t-butoxy 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2, 3-dihydroxy propyl (meta) acrylate, 3-phenoxy 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-acetoxy-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-benzoyloxy-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-methoxycarbonyloxy-2-hydroxypropyl (meta) acrylate etc. is mentioned suitably. Also in it, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-acetoxy-2-hydroxypropyl (meta) acrylate and 3-methoxycarbonyloxy-2-hydroxypropyl (meta) acrylate are more desirable, and especially 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate is desirable.

[0035] Next, as an example of said carboxylic-acid radical content monomer in component \*\*, an acrylic acid (meta), a vinyl benzoic acid, a maleic acid, a maleic anhydride, an itaconic acid, itaconic acid anhydride, a crotonic acid, cinnamic acid, an acrylic-acid dimer, etc. are mentioned suitably. Moreover, the monomer which has hydroxyl groups, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, a cyclic anhydride like a maleic anhydride or phthalic anhydride, and the addition reaction object of \*\* are also mentioned. Especially an acrylic acid is desirable also in it (meta).

[0036] Said component \*\* may be alkali fusibility resin obtained by carrying out copolymerization of these monomers and the ethylene partial saturation monomer which can be copolymerized to the polymerization nature monomer expressed with said general formula (I), and said carboxylic-acid radical content monomer by the case unlike these monomers. And it is desirable that it is the thing which is contained in the polymerization nature monomer and carboxylic-acid radical content monomer which are expressed with said general formula (I) as this ethylene partial saturation monomer and which does not have chemical reactivity with radicals other than an ethylene partial saturation radical, for example, acrylic ester, methacrylic ester, crotonic-acid ester, vinyl ester, diester maleate, fumarate diester, itaconic-acid diester, acrylonitrile (meta), acrylamides (meta), styrene, and vinyl ether are mentioned suitably.

[0037] Also in said acrylic ester, methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propylacrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, Isobutyl acrylate, tert-butyl acrylate, n-hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, acetoxyl ethyl acrylate, Phenyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-methoxy ethyl acrylate, 2-ethoxyethyl acrylate, 2-(2-methoxyethoxy) ethyl acrylate, cyclohexyl acrylate, benzyl acrylate, etc. are more desirable.

[0038] Also in said methacrylic ester, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, n-butyl methacrylate, Isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, n-hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, acetoxyl ethyl methacrylate, Phenyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-methoxy ethyl methacrylate, 2-ethoxyethyl methacrylate, 2-(2-methoxyethoxy) ethyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, etc. are more desirable.

[0039] Also in said crotonic-acid ester, crotonic-acid butyl, crotonic-acid hexyl, etc. are more desirable. Also in said vinyl ester, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl methoxy acetate, benzoic-acid vinyl, etc. are more desirable.

[0040] Also in said diester maleate, maleic-acid dimethyl, a diethyl maleate, dibutyl maleate, etc. are more desirable. Also in said fumarate diester, dimethyl fumarate, diethyl fumarate, fumaric-acid dibutyl, etc. are more desirable. Also in said itaconic-acid diester, dimethyl itaconate, itaconic-acid diethyl, dibutyl itaconate, etc. are more desirable.

[0041] As said acrylamides, acrylamide, methylacrylamide, ethyl acrylamide, propyl acrylamide, n-butyl acrylamide, tert-butyl acrylamide, cyclohexyl acrylamide, 2-methoxy ethyl acrylamide, JI \*\* methylacrylamide, diethyl acrylamide, phenyl acrylamide, benzyl acrylamide, etc. are more desirable.

[0042] Also in said methacrylamide, methacrylamide, methyl methacrylamide, ethyl methacrylamide, propyl methacrylamide, n-butyl methacrylamide, tert-butyl methacrylamide, cyclohexyl methacrylamide, 2-methoxy ethyl



methacrylamide, II \*\* methyl methacrylamide, diethyl methacrylamide, phenyl methacrylamide, benzyl methacrylamide, etc. are more desirable.

[0043] Also in said vinyl ether, the methyl vinyl ether, butyl vinyl ether, hexyl vinyl ether, methoxy ethyl vinyl ether, dimethylaminoethyl vinyl ether, etc. are more desirable. Also in said styrene, styrene, methyl styrene, dimethyl styrene, trimethyl styrene, ethyl styrene, isopropyl styrene, butyl styrene, methoxy styrene, butoxy styrene, acetoxystyrene, chloro styrene, dichloro styrene, bromostyrene, vinyl methyl benzoate, alpha methyl styrene, etc. are more desirable. In addition, maleimide, vinylpyridine, vinyl pyrrolidone, vinylcarbazole, etc. are mentioned suitably.

[0044] In addition, said ethylene partial saturation monomer may be independent one sort, or may use two or more sorts together. Also in the example of said ethylene partial saturation monomer, a methyl acrylate, a methyl methacrylate, an ethyl acrylate, ethyl methacrylate, butyl acrylate, methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid benzyl, styrene, methyl styrene, alpha methyl styrene, KURORU styrene, bromostyrene, KURORU methyl styrene, especially hydroxystyrene, etc. are desirable.

[0045] As an example of the alkali fusibility resin (copolymer) obtained by copolymerizing said component \*\*, i.e., the polymerization nature monomer expressed with said general formula (I) at least and a carboxylic-acid radical content monomer The copolymer of 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate and a methacrylic acid, The copolymer of 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, and a methacrylic acid and the copolymer of 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate, benzyl methacrylate, and a methacrylic acid are mentioned especially preferably.

[0046] Said copolymer is obtained by carrying out copolymerization of the monomer (monomer) which carries out considerable, respectively according to a conventional method by the well-known approach. For example, it is obtained by dissolving these monomers (monomer) into a suitable solvent, adding a radical polymerization initiator here, and carrying out a polymerization in a solution. Moreover, where these monomers are distributed in an aqueous medium, the so-called emulsion polymerization may perform a polymerization.

[0047] Although it can be chosen as arbitration as an example of said solvent according to the solubility of the monomer to be used and the copolymer to generate, a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, 1-methoxy-2-propanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methoxy propyl acetate, ethyl lactate, ethyl acetate, an acetonitrile, a tetrahydrofuran, dimethylformamide, chloroform, toluene, such mixture, etc. are mentioned suitably, for example. Moreover, as said polymerization initiator, peroxide systems, such as azo systems, such as - azobis (isobutyronitrile) (azobisisobutyronitrile), and 2 and 2 '2, 2'-azobis - (2, 4'-dimethylvaleronitrile), and benzoyl peroxide, persulfate, etc. can be used.

[0048] In this invention, when a desirable copolymerization presentation ratio is expressed with mol % about the alkali fusibility resin (copolymer) of component \*\*, as a polymerization nature monomer (a) expressed with said general formula (I), 5 - 80-mol % is desirable, 5 - 80-mol % is desirable as a carboxylic-acid radical content monomer (b), and 0 - 80-mol % is desirable as an ethylene partial saturation monomer (c). Furthermore, b:10-70-mol%, c:0-70-mol % is more desirable, and especially c:0-60-mol % is desirable a:20-60-mol% b:20-60-mol% a:10-70-mol%. (However, it is  $a+b+c=100$ -mol % here.) The resistance after hardening by BEKU runs short that the presentation ratio of the polymerization nature monomer (a) expressed with said general formula (I) is less than [ 5 mol % ], and if 80-mol % is exceeded, development nature will fall. When the presentation ratio of said carboxylic-acid radical content monomer (b) runs short of development nature less than [ 5 mol % ] and exceeds 80-mol %, change of the film physical properties by humidity is large. If the presentation ratio of said ethylene partial saturation monomer (c) exceeds 80-mol %, development nature and the resistance after hardening by BEKU run short.

[0049] Although the molecular weight of the alkali fusibility resin (copolymer) of component \*\* can be adjusted to arbitration, 2000-200000 are desirable as mass average molecular weight, and 4000-especially 100000 are desirable. Membranous reinforcement runs short that molecular weight is less than 2000, and stable manufacture becomes difficult. On the other hand, if molecular weight exceeds 200000, development nature will fall.

[0050] The copolymer (alkali fusibility resin) with the unit which has the radical expressed with the hydroxyl group mentioned above and X itself is well-known, and the example used into a photopolymer constituent, a coating, and adhesives is also known. (For example, JP,4-293051,A, 4-145183, 7-13330, 7-196979, and 3-220280 each official report etc. is mentioned.) However, these introduce these units as one sort of a vinyl system monomer, are not what aimed at the manifestation of specific effectiveness like this invention, and do not have the description about a specific effectiveness manifestation, either. moreover, the example introduced as one of the halogen radical content resin is also known -- \*\*\*\* (JP,3-88883,A) -- this is one component of photoresist adhesives and differs from an image formation

application like this invention. Furthermore, the example which aimed at the functional grant as a low-temperature cross-linking component in such a unit is also known (JP,5-55526,A etc.). However, grant of self-cross-linking in low temperature is aimed at by introducing into a copolymer both this hydroxyl group, the unit which has a halogen, and the unit which has an amine salt in this case. However, about the publication of the image formation by the alkali development which introduced the carboxyl group into the molecule also in this example etc., and bridge formation by BEKU in an elevated temperature like this invention, it is unstated.

[0051] The negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of <component \*\*> this invention is characterized by containing an ethylene unsaturated compound (component \*\*) at least. And as a mass percentage of component \*\* in total solids, 5 - 70% is desirable, 10 - 60% is more desirable, and especially 20 - 50% is desirable. Component \*\*, i.e., an ethylene unsaturated compound, means the thing of the compound in which addition polymerization is possible which has at least two ethylene nature unsaturated bonds in this invention, the solubility over the alkali water solution of the alkali fusibility resin of said component \*\* is not lost, but a polymerization is carried out by receiving a radiation and the solubility over the alkali water solution of the layer which consists of negative-mold photosensitivity thermosetting resin with the alkali fusibility resin of component \*\* is decreased.

[0052] Here, the aforementioned ethylene unsaturated-compound \*\*\*\*\* explanation is given. Said ethylene unsaturated compound is a compound which has at least two ethylene nature unsaturated bonds and in which addition polymerization is possible, and is chosen from the compound which has an end ethylene nature unsaturated bond in [ two or more ] 1 molecule. For example, a thing with the chemical structure of a monomer, a prepolymer, i.e., a dimer, a trimer and oligomer or those mixture, those copolymers, etc. is mentioned.

[0053] As an example of said monomer and its copolymer, the ester of unsaturated carboxylic acid (for example, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, isocrotonic acid, a maleic acid, etc.) and an aliphatic series polyhydric-alcohol compound, the amide of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series multiple-valued amine compound, etc. are mentioned suitably.

[0054] As an example of the monomer of the ester of said unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series polyhydric-alcohol compound As acrylic ester, ethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, tetramethylene glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, TORIMECHI roll pro pantry (acryloyloxypropyl) E 1 Tell, Trimethylol triacrylate, hexanediol diacrylate, 1, 4-cyclohexane diol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Pentaerythritol diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol diacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, a sorbitol thoria chestnut rate, Sorbitol tetraacrylate, sorbitol pentaacrylate, sorbitol hexa acrylate, Tori (acryloyloxyethyl) isocyanurate, polyester acrylate oligomer, etc. are mentioned suitably.

[0055] As methacrylic ester, tetramethylene glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, trimethylolethane trimethacrylate, Ethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, Hexanedioldimethacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, Pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetra-methacrylate, Dipentaerythritol dimethacrylate, dipentaerythritol hexamethacrylate, There are sorbitol trimethacrylate, sorbitol tetra-methacrylate, screw [p-(3-metacryloxy-2-hydroxy propoxy) phenyl] dimethylmethane, screw [p-(methacrylic oxyethoxy) phenyl] dimethylmethane, etc.

[0056] As itaconic-acid ester, there are ethylene glycol di-itaconate, propylene glycol di-itaconate, 1,3-butanediol di-itaconate, 1,4-butanediol di-itaconate, tetramethylene glycol di-itaconate, pentaerythritol di-itaconate, sorbitol tetra-itaconate, etc.

[0057] As crotonic-acid ester, there are ethylene GURIKORUJI crotonate, tetramethylene glycol JIKUROTNETO, pentaerythritol JIKUROTNETO, sorbitol TETORAJI crotonate, etc. As isocrotonic acid ester, there are ethylene glycol JISO crotonate, pentaerythritol JISO crotonate, sorbitol tetrapod iso crotonate, etc.

[0058] As a maleate, there are ethylene glycol JIMARETO, triethylene glycol JIMARETO, pentaerythritol JIMARETO, sorbitol tetra-maleate, etc. Furthermore, the mixture of the above-mentioned ester monomer can also be raised.

[0059] Moreover, as an example of the monomer of the amide of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series multiple-valued amine compound, methylenebis-acrylamide, methylenebis-methacrylamide, 1, 6-hexa methylenebis-acrylamide, 1, 6-hexa methylenebis-methacrylamide, diethylenetriamine tris acrylamide, xylylene bis-acrylamide, xylylene bis-methacrylamide, etc. are mentioned suitably.

[0060] The vinyl urethane compound which made the vinyl monomer containing the hydroxyl group expressed with



the following general formula (II) add to the poly isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals as other examples in one molecule indicated in JP,48-41708,B and which contains two or more polymerization nature vinyl groups in 1 molecule is mentioned suitably.

[0061]

[Formula 4]

一般式 (II)



[0062] In said general formula (II), R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> express a hydrogen atom or a methyl group independently respectively.

[0063] Moreover, acrylate and methacrylate of many organic functions, such as polyester acrylate which is indicated by urethane acrylate [ which is indicated by JP,51-37193,A ], JP,48-64183,A, JP,49-43191,B, and JP,52-30490,B each official report, and epoxy acrylate the epoxy resin and the acrylic acid (meta) were made to react to, are also mentioned suitably. furthermore, a Japanese adhesion association magazine -- what is indicated as a photoresist monomer and oligomer can be used for vol.20 and No.7,300-308 page (1984).

[0064] In addition, the ethylene unsaturated compound of component \*\* is one-sort independent, or can be used combining two or more kinds.

[0065] The negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of <component \*\*> this invention is characterized by containing a photopolymerization initiator (component \*\*) at least. And as a mass percentage of component \*\* in total solids, 0.1 - 50% is desirable, 0.5 - 30% is more desirable, and especially 1 - 10% is desirable.

[0066] Component \*\*, i.e., a photopolymerization initiator, can start substantially photopolymerization of the ethylene nature unsaturated compound of said component \*\*. All the compounds that have the capacity which starts the polymerization of said ethylene nature unsaturated compound as this photopolymerization initiator are usable, and if they have photosensitivity especially to the beam of light of an ultraviolet-rays field, they can be used suitably. Moreover, the photopolymerization initiator used by this invention may be an activator which produces the sensitizer by which optical pumping was carried out, and a certain operation, and generates an activity radical.

[0067] As a photopolymerization initiator suitably used by this invention, a halogenated hydrocarbon derivative, a ketone compound, a ketoxime compound, organic peroxide, a thio compound, hexaaryl biimidazole, an aromatic series onium salt, the ketoxime ether, etc. are mentioned, for example. Also in it, the system using the halogenated hydrocarbon which has especially a triazine frame, a specific ketoxime compound, hexaaryl biimidazole, and the ketoxime ether is excellent in sensibility, shelf life, the adhesion to the substrate of a paint film, etc., and more desirable.

[0068] As a halogenated hydrocarbon compound which has said triazine frame For example, the Wakabayashi work, Bull.Chem.Soc.Japan, 42, the compound of 2924 (1969) publications, For example, the 2-phenyl 4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-(p-KURORU phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-(p-tolyl)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-(p-methoxyphenyl)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-(2', 4'-dichloro phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2, 4, 6-tris (TORIKURORU methyl)-S-triazine, the 2-methyl -4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-n-nonyl -4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-(alpha, alpha, beta-TORIKURORU ethyl)-4, and 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine etc. is mentioned suitably.

[0069] In addition, the compound -4 given in the British JP,1388492,B specification, for example, 2-styryl, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-(p-methyl styryl)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-(p-methoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-(p-methoxy styryl)-4-amino-6-TORIKURORU methyl-s-triazine etc., A compound given in JP,53-133428,A, 2-(4-methoxy-naphth-1-IRU)-4 [ for example, ], 6-screw-TORIKURORU methyl-s-triazine, 2-(4-ethoxy-naphth-1-IRU)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-[4-(2-ethoxyethyl)-naphth-1-IRU]-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-(4, 7-dimethoxy-naphth-1-IRU)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, 2-(acenaphtho-5-IRU)-4, 6-screw (TORIKURORU methyl)-s-triazine, etc., A compound given in a German country JP,3337024,B specification, 2-(4-styryl phenyl)-4 [ for example, ], 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-p-methoxy styryl phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(1-naphthyl vinylene phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-chloro styryl phenyl -4, 6-screw

(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-thiophene-2-vinylene phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-thiophene-3-vinylene phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-furans-2-vinylene phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-benzofuran-2-vinylene phenyl)-4, and 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine etc. can be mentioned suitably.

[0070] Moreover, J.Org.Chem.;29 by F.C.Schaefer etc., the compound of 1527 (1964) publications, For example, the 2-methyl -4, 6-screw (tribromomethyl)-s-triazine, 2, 4, 6-tris (tribromomethyl)-s-triazine, 2 and 4, 6-tris (dibromo methyl)-s-triazine, 2-amino-4-methyl-6-tribromomethyl-s-triazine, 2-methoxy - 4-methyl-6-TORIKURORO methyl-s-triazine etc. can be mentioned suitably.

[0071] Furthermore, a compound given in JP,62-58241,A, 2-(4-phenylacetylene phenyl)-4 [ for example, ], 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2- (the 4-naphthyl-1-acetylene phenyl -4 and 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine --) 2-(4-p-tolyl acetylene phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-p-methoxyphenyl acetylene phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-p-isopropyl phenylacetylene phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-p-ethyl phenylacetylene phenyl)-4, and 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine can be mentioned.

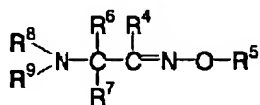
[0072] A compound given in JP,5-281728,A, 2-(4-trifluoro methylphenyl)-4 [ for example, ], 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(2, 6-difluoro phenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(2, 6-dichlorophenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(2, 6-dibromo phenyl)-4, and 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine can be mentioned. Moreover, 2 of publication and 4-screw (TORIKURORO methyl)-6-[4-(N and N-diethoxy carbonyl methylamino)-3-BUOMO phenyl]-s-triazine is suitably mentioned to JP,5-34920,A.

[0073] Next, as a ketoxime compound used suitably, the compound expressed with the following general formula (III) can be suitably mentioned as a photopolymerization initiator in this invention.

[0074]

[Formula 5]

一般式 (III)



[0075] In said general formula (III), respectively, independently, R4 and R5 may have the substituent, and they express the hydrocarbon group which may include the unsaturated bond, or a heterocycle radical. Even if R4 and R5 are mutually the same, they may differ. In said general formula (III), R6 and R7 express respectively a hydrogen atom, the hydrocarbon group which may have the substituent and may include the unsaturated bond, a heterocycle radical, hydroxyl, a permutation oxy-radical, a sulfhydryl group, or a permutation thio radical independently. Even if R6 and R7 are mutually the same, they may differ. Moreover, it may join together mutually, R8 and R9 may form the ring, and this ring expresses the alkylene group of the carbon numbers 2-8 which may contain -O-, -NR8-, -O-CO-, -NH-CO-, -S-, and/or -SO2- in the connection principal chain of a ring in that case. Here, R8 and R9 express a hydrogen atom, the hydrocarbon group which may have the substituent and may have the unsaturated bond, or a permutation carbonyl group.

[0076] As an example of a compound expressed with said general formula (III) The p-methoxyphenyl 2-N and N-dimethylaminopropyl ketone oxime-O-allyl compound ether, The p-methylthio phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-allyl compound ether, p-methylthio phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-benzyl ether, p-methylthio phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-n-butyl ether, The p-morpholino phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-allyl compound ether, p - Methoxyphenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-n-dodecylether, p-methylthio phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-methoxyethoxy ethyl ether, p-methylthio phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-p-methoxycarbonyl benzyl ether, p-methylthio phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-methoxycarbonyl methyl ether, p-methylthio phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-ethoxycarbonyl methyl ether, p-methylthio phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-4-butoxycarbonyl butyl ether, p-methylthio phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-2-ethoxycarbonyl ethyl ether, Although the p-methylthio phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-methoxycarbonyl-3-propenyl ether, p-methylthio phenyl-2-morpholino propyl ketone oxime-O-benzoyloxycarbonyl methyl ether, etc. are mentioned suitably It is not limited to these at all.

[0077] As a photopolymerization initiator in this invention, as hexaaryl biimidazole used suitably - screw (o-chlorophenyl) -4, 4', and 2 and 2 '5, 5'-tetra-phenyl biimidazole, - screw (o-BUROMO phenyl) -4, 4', and 2 and 2 '5, 5'-tetra-phenyl biimidazole, - screw (o, p-dichlorophenyl) -4, 4', and 2 and 2 '5, 5'-tetra-phenyl biimidazole, - screw (o-chlorophenyl) -4, 4', and 2 and 2 '5, 5'-tetrapod (m-methoxyphenyl) biimidazole, - screw (o and o'-dichlorophenyl) -4, 4', and 2 and 2 '5, 5'-tetra-phenyl biimidazole, - screw (o-nitrophenyl) -4, 4', and 2 and 2 '5, 5'-tetra-phenyl biimidazole, - screw (o-trifluoro methylphenyl) -4, 4', and - screw (o-methylphenyl) -4, 4', and 2 and 2 '5, 5'-tetra-phenyl biimidazole, 2, and 2 '5, 5'-tetra-phenyl biimidazole etc. is mentioned suitably. These biimidazole is easily compoundable by for example, Bull.Chem.Soc.Japan, 33,565 (1960) and J.Org.Chem, and the approach currently indicated by 36 (16) 2262 (1971).

[0078] As a photopolymerization initiator in this invention, as ketoxime ester used suitably 3-benzoyloxy imino butane-2-ON, 3-acetoxy imino butane-2-ON, 3-propionyloxy imino butane-2-ON, 2-acetoxy imino pentane-3-ON, 2-acetoxy imino-1-phenyl propane-1-ON, 2 - Benzoyloxy imino-1-phenyl propane-1-ON, 3-p-tosyl OKISHIIMI knob tongue-2-ON, 2-ethoxycarbonyloxy imino-1-phenyl propane-1-ON, etc. are mentioned suitably.

[0079] In an independent kind, one compound may be used for the photopolymerization initiator of said component \*\*, and some two or more compounds can also be used together and used for it. Moreover, it is also possible between different species to use some compounds together.

[0080] In the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of <other additive> this invention, various kinds of additives for the various purpose can be added in addition to said component \*\* - \*\*. As an example of an additive, a surfactant, an adhesion accelerator, a decolorization nature coloring agent, a thermal polymerization inhibitor, the polymerization inhibition inhibitor of oxygen, an inorganic pigment, a plasticizer, etc. are mentioned.

[0081] As said surfactant, it can use in order to raise spreading nature and the smooth nature of the paint film obtained. As the example For example, BM-1000 (product made from BM Chemie), megger facsimile F142D, said -- F172 -- said -- F173 -- said -- F183 (above, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) -- Fluorad FC-135, this FC-170C, and Fluorad FC-430 -- said -- FC-431 (above) the Sumitomo 3M make and Sir chlorofluocarbon S-112 -- said -- S-113 -- said -- S-131 -- said -- S-141 -- said -- S-145 (above) The fluorine system or silicone system surfactant marketed by the trade name of the Asahi Glass Co., Ltd. make, SH-28PA, SH-190, SH-193, SZ-6032, SF-8428, DC-57, and DC-190 (above, product made from Toray Industries Silicone) can be used. Especially as amount of said surfactant used, it is desirable that the mass percentage in total solids is 2% or less 5% or less.

[0082] In order to raise adhesion with a base, an adhesion accelerator can be made to contain as an additive in the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of this invention. As said adhesion accelerator, a functionality silane coupling agent can be used suitably. Here, a functionality silane coupling agent means the silane compound which has reactant substituents, such as a carboxyl group, a methacryloyl radical, an isocyanate radical, and an epoxy group, here, and a trimethoxysilyl benzoic acid, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, vinyltriacetoxysilane, vinyltrimetoxysilane, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, etc. can be mentioned as the example. As for especially the desirable amount of said adhesion accelerator used, it is desirable that the mass percentage in total solids is 0.05 - 5% 10% or less.

[0083] Although it is desirable to be colored for the description of the sensitization layer front face after spreading and inspection of a spreading defect at the time of use as for a photosensitive layer, the substantially transparent and colorless thing of a final hardening image is indispensable. A decolorization nature coloring agent can be used by heating or optical exposure for this purpose. What itself decomposes by the reaction with what is usually decolorized by decomposition at the temperature of 150 degrees C or more in process of heat treatment for [ for / 10 minutes / - ] 150 minutes, the thing which disperses out of a system, and other components, and is decolorized can be used for said decolorization nature coloring agent. As said decolorization nature coloring agent, transparency is high in UV field, and the triphenylmethane dye which was excellent in decolorant after heat treatment can use it advantageously. For example, as a desirable color, a crystal violet, Methyl Violet, ethyl violet, oil blue #603, Victoria PYUA blue BOH, Malachite Green, diamond Green, etc. are mentioned, in addition the coloring agent of a publication can use it for JP,10-97061,A, JP,10-104827,A, or JP,3-68375,B advantageously. As desirable amount of said decolorization nature coloring agent used, the mass percentage in total solids is 10% or less, and especially 0.05 - 5% is desirable.

[0084] In addition, in order to prevent the unnecessary thermal polymerization of the ethylene nature unsaturated compound in which a polymerization is possible during manufacture of a negative-mold photosensitivity thermosetting

resin constituent, or preservation, it is desirable to add a small amount of thermal polymerization inhibitor. as said thermal polymerization inhibitor -- a halo -- the id -- a quinone, p-methoxy phenol, G t-butyl-p-cresol, pyrogallol, t-butyl catechol, a benzoquinone, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-methylene bis (4-methyl-6-t-butylphenol), the first cerium salt of an N-nitroso phenyl hydroxy amine, etc. are mentioned suitably. As an addition of said thermal polymerization inhibitor, about 0.01% - about 5% has a desirable mass percentage in total solids.

[0085] In order to prevent the polymerization inhibition by oxygen if needed, behenic acid, a higher-fatty-acid derivative like a behenic acid amide, etc. may be added, and you may make it unevenly distributed in the front face of a sensitization layer in process of desiccation after spreading. As an addition of said higher-fatty-acid derivative, about 0.5% - about 10% has a desirable mass percentage in total solids.

[0086] Furthermore, in order to improve the physical properties of a hardening coat, in addition to this, an inorganic bulking agent and well-known additives, such as a plasticizer, may be added. When dioctyl phthalate, didodecyl phthalate, triethylene glycol dicaprylate, dimethyl glycol phthalate, tricresyl phosphate, dioctyl adipate, dibutyl sebacate, a thoria cetyl glycerol, etc. are mentioned suitably and use a binder as said plasticizer, for example, it can add 10% or less to the sum total mass of an ethylene nature compound and a binder.

[0087] In order to adjust the various engine performance, for example, the degree of hardness of the non-hardened film, and the adhesive property with a protection film other than the above additive, an alkali fusibility polymer can be added in the range which does not have a bad influence on development nature etc. A methacrylic-acid copolymer which is generally indicated by the polymer which has a carboxylic-acid radical in a side chain, for example, JP,59-44615,A, JP,54-34327,B, JP,58-12577,B, JP,54-25957,B, JP,59-53836,A, and JP,59-71048,A as an alkali fusibility binder polymer in which said addition is possible, an acrylic-acid copolymer, an itaconic-acid copolymer, a crotonic-acid copolymer, a maleic-acid copolymer, a partial esterification maleic-acid copolymer, etc. are mentioned suitably. Moreover, the cellulose derivative which has a carboxylic-acid radical can also be mentioned to a side chain. In addition, what added the cyclic anhydride to the polymer which has a hydroxyl group can be used preferably. Especially, the plural copolymers of the benzyl (meta) acrylate of a publication, the copolymer of an acrylic acid (meta) and benzyl (meta) acrylate, an acrylic acid (meta), and other monomers can also be suitably mentioned in a U.S. Pat. No. 4139391 specification.

[0088] As an alkali fusibility binder polymer in which said addition is possible, it is usually used, choosing what has the mass average molecular weight of the acid number of 50 - 300mgKOH / the range of 1g, and the range of 1000-300000. If alkali development nature falls greatly that said acid numbers are 50mgKOH(s) / less than 1g and it exceeds 300mgKOH / 1g, a high-concentration protection-from-light nature image will become is hard to be obtained. The mass average molecular weight of said alkali fusibility binder polymer has the desirable range of 1000-300000, and its range of 10000-250000 is more desirable especially. Less than by 1000, if formation of the protection-from-light nature image of high concentration [ average molecular weight / said / mass ] is difficult and said mass average molecular weight exceeds 300000, development nature will fall extremely. Moreover, addition use may be carried out combining two or more alkali fusibility binder polymers.

[0089] The solution of the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of <preparation of negative-mold photosensitivity thermosetting resin solution> this invention can prepare component \*\* and other additives by mixing to homogeneity said component \*\* and component \*\*, and if needed, dissolves in an organic solvent and usually prepares each component. What is necessary is to be able to dissolve the additive of said component \*\*, component \*\*, component \*\*, and others, and just not to react with these components as this organic solvent.

[0090] As an example of said organic solvent, ether; ethylene glycol monomethyl ether [ , such as an alcohols; tetrahydrofuran ], such as a methanol and ethanol, Ethylene glycol wood ether, the ethylene glycol methylethyl ether, Glycol ether, such as ethylene glycol monoethyl ether; Methyl-cellosolve acetate, Ethylene glycol alkyl ether acetate, such as ethylcellosolve acetate; The diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene-glycol diethylether, diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol ethyl methyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, Diethylene glycols, such as the diethylene-glycol monobutyl ether; Propylene glycol methyl ether acetate, Propylene glycol alkyl ether acetate, such as propylene glycol ethyl ether acetate; Toluene, Aromatic hydrocarbon, such as a xylene; A methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, Ketones, such as 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone; 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl methyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, Ethoxy ethyl acetate, hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy-2-methyl-butane acid methyl, Ester, such as 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, ethyl acetate, and butyl acetate, is mentioned suitably. Also in it, diethylene

glycols, such as ester; diethylene-glycol wood ether, such as ethylene glycol alkyl ether acetate; 2-hydroxy ethyl propionates, such as glycol ester; ethylcellosolve acetate, such as ethylene glycol wood ether, 3-methoxy methyl propionate, and 3-ethoxy ethyl propionate, are desirable.

[0091] Furthermore, N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methylformanilide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, benzyl ethyl ether, Dihexyl ether, acetonylacetone, an isophorone, a caproic acid, A caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol, benzyl alcohol, High-boiling point organic solvents, such as benzyl acetate, ethyl benzoate, oxalic acid diethyl, a diethyl maleate, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate, and a phenyl cellosolve acetate, can also be added. Also in it, diethylene glycols, such as ester, such as ethylene glycol alkyl ether acetate, such as glycol ester, such as ethylene glycol wood ether, and ethylcellosolve acetate, 2-hydroxy propyne acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, and 3-ethoxy ethyl propionate, and diethylene-glycol wood ether, can be suitably used from a viewpoint of the solubility of each component, and the ease of carrying out of formation of a paint film.

[0092] Said organic solvent is one-sort independent, or can be used combining two or more sorts.

[0093] About the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of this invention, when preparing a spreading solution, it can prepare by dissolving the alkali fusibility resin (component \*\*) in this invention, an ethylene nature unsaturated compound (component \*\*), a photopolymerization initiator, and other additives at a predetermined rate into a predetermined solvent and/or its mixed liquor, for example. Use can also be presented with it after filtering the solution of the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of this invention using the micro barrier filter of 0.2 micrometers of apertures etc.

[0094] By using the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of <paint film formation of negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent> this invention, a negative-mold photosensitivity thermosetting resin paint film can be formed on a base as following. First, the solution of the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent prepared by said approach is applied to a substrate front face, by performing stoving in oven, a solvent is removed and the paint film of a photopolymer constituent is usually formed. Especially as the method of application of said constituent solution, it is not limited, for example, various kinds of approaches, such as a spray method, the roll coat method, the rotation applying method, the slit coat method, the extrusion coat method, the curtain coat method, the die coat method, the wire bar coat method, and the knife coat method, can be adopted. As conditions for prebaking, although it changes with the class of each component, operating rates, etc., it is usually for [ 30 seconds ] - a 15-minute about room at 60-110 degrees C. Next, the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient of this invention is explained.

[0095] (Negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient) The negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient of this invention is characterized by preparing the layer which consists of said negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent on a temporary base material. The mode which prepared also in it the alkali fusibility thermoplastics layer, the interlayer, and the layer that consists of said negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent on the temporary base material at this order is desirable.

[0096] The negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient of this invention is produced by usually carrying out coating (spreading) of the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent which dissolved in the solvent on the film-like temporary base material made from plastics of transparence. Here, it explains using drawing 1 and drawing 2 . Spreading desiccation of the direct negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer 12 is carried out on the temporary base materials 11, such as a polyethylene terephthalate film of 5 micrometers - 30 micrometer thickness, and the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient of a configuration of having stuck the protection film 13 on this negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer by the case is formed ( drawing 1 R> 1 ).

[0097] On the other hand, the imprint ingredient of the multilayer configuration corresponding to the problem which air bubbles generate between a substrate and a photopolymer layer at the time of an imprint for the irregularity of a substrate is known by patent No. 2794242 and JP,10-97061,A ( drawing 2 ). For example, the alkali fusibility thermoplastics layer 22 and an interlayer 23 are formed in temporary base material top 21, it is applied in order of the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer of this invention, and the protection film 24 can also use suitably further the multilayer negative-mold photosensitivity thermosetting resin imprint ingredient laminated on it in this invention.



[0098] As for the layer which consists of negative-mold photosensitivity thermosetting resin in this invention, it is desirable to have prepared said spreading solution, and for the alkali fusibility thermoplastics layer and the interlayer to have been applied upwards in this order on the temporary base material, and to carry out spreading desiccation by the target thickness, and the thickness of the layer which consists of negative-mold photosensitivity thermosetting resin has the desirable range of 0.1-20 micrometers. Only the hardening film in which resistance is inferior can be made from less than 0.1 micrometers, but if it exceeds 20 micrometers, problems, such as a fall of development nature and a fall of image repeatability, will occur. The thickness of this negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer can be set as arbitration according to the need for each function in said range.

[0099] For example, when using it as a projection pattern for orientation division, as thickness of a negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer, 0.5 micrometers - 5 micrometers are desirable, and 2 micrometers - 4 micrometers are more desirable. Moreover, as thickness when using it as an insulator layer used for the color filter of a COA method or HA method, 0.5 micrometers - 5 micrometers are desirable, and is optimized according to the dielectric constant of the thin film after hardening.

[0100] In the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient of this invention, it is desirable to have an alkali fusibility thermoplastics layer and good detachability as a temporary base material, and to consist of flexible matter stably chemically and thermally. Specifically, thin sheets or such laminated material, such as Teflon (trademark), polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, polyarylate, a polycarbonate, polyethylene, and polypropylene, are desirable. In order to acquire good detachability, as for surface preparation, such as glow discharge, it is common not to carry out and not to prepare undercoat, such as gelatin, either. Of course with a photosensitive layer, there is a mold-release characteristic, and the under coat which has adhesion with a temporary base material can also be prepared. As thickness of a temporary base material, 5-300 micrometers is desirable and 10 micrometers - 150 micrometers are more desirable. In 5 micrometers or less, since the tensile strength at the time of a lamination runs short, it is extended and inconvenient Siwa enters. The rate of a lamination is not raised in order that heat conduction of a heat lamination may be overdue, if thicker than 300 micrometers.

[0101] It is desirable that substantial softening temperature is 80 degrees C or less as resin which constitutes said alkali fusibility thermoplastics layer. Softening temperature as thermoplastics of alkali fusibility 80 degrees C or less The saponification object of ethylene and an acrylic ester copolymer, the saponification object of styrene and an acrylic ester (meta) copolymer, The saponification object of vinyltoluene and an acrylic ester (meta) copolymer, Saponification objects, such as acrylic ester (meta) copolymers, such as Pori (meta) acrylic ester and (meta) butyl acrylate, and vinyl acetate, since -- although it is desirable that at least one is chosen -- further -- "a plastics engine-performance handbook" (Japan Plastics Industry Federation --) The softening temperature by the work edited by the all Japan plastic-molding industrial union meeting, the Kogyo Chosakai Publishing issue, and October 25, 1968 issue can use a meltable thing for an alkali water solution among organic macromolecules about 80 degrees C or less.

[0102] It is able for softening temperature to add various kinds of plasticizers which have this high polymer and compatibility in the organic high polymer also in an organic high polymer 80 degrees C or more, and to lower substantial softening temperature to 80 degrees C or less. Moreover, in order to adjust adhesive strength with a temporary base material in these organic high polymers, it is possible to add various kinds of polymers in the range in which substantial softening temperature does not exceed 80 degrees C, the supercooling matter, an adhesion amelioration agent or a surfactant, a release agent, etc.

[0103] As an example of a desirable plasticizer, a polypropylene glycol, a polyethylene glycol, dioctyl phthalate, diheptylphthalate, dibutyl phthalate, tricresyl phosphate, and cresyl-diphenyl-phosphate biphenyl diphenyl phosphate can be mentioned. The thickness of a thermoplastics layer has desirable 6 micrometers or more. It becomes difficult to absorb the irregularity of a substrate 1 micrometers or more completely as the thickness of a thermoplastics layer is 5 micrometers or less. Moreover, about an upper limit, about 100 micrometers or less are common from development nature and manufacture fitness, and about 50 micrometers or less are desirable.

[0104] said interlayer is [ between the purpose of the oxygen cutoff at the time of exposure, and a thermoplastics layer and a photosensitive thermosetting resin layer ] inconvenient -- it is mixed and is prepared for the purpose of prevention. It distributes or dissolves in water or an alkali water solution, and an interlayer can use a well-known thing that what is necessary is just what shows low oxygen permeability. For example, polyvinyl ether / maleic-anhydride polymer given in JP,46-2121,A or JP,56-40824,B, The water-soluble salt of carboxy alkyl cellulose, and water-soluble cellulose ether The salt of carboxy alkyl starch, a monohydrate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, Various

kinds of polyacrylamides, various kinds of water-soluble polyamides, the water-soluble salt of polyacrylic acid, Two or more sorts of these combination can be mentioned to the water-soluble salt of a group which consists of gelatin, an ethyleneoxide polymer, various kinds of starch, and its prototype, the copolymer of styrene/maleic acid, and a MARENETO resin pan. Also in it, the combination of polyvinyl alcohol and a polyvinyl pyrrolidone is desirable especially. That whose saponification value is more than 80 mol % is desirable, as content of a polyvinyl pyrrolidone, 1 - 75 mass % of polyvinyl alcohol of an oxygen filter layer solid is common, its 1 - 60 mass % is desirable, and \*\* 10 - its 50 mass % are more desirable. Under by 1 mass %, if sufficient adhesive property with a photopolymer layer is not acquired but 75 mass % is exceeded, oxygen cutoff ability will fall. As thickness of an oxygen filter layer, about 0.1-5 micrometers is very thinly desirable, and 0.5-2 micrometers is more desirable. In less than about 0.1 micrometers, if the permeability of oxygen is too high and exceeds about 5 micrometers, it will take time amount too much at the time of development or oxygen filter layer removal. Said negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer can be formed on this interlayer, and the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient of this invention can be obtained.

[0105] In addition, in order to avoid the impurity adhesion and damage in the case on storage, it is desirable to prepare a thin protection film. Although a protection film may consist of an ingredient the same as that of a temporary base material, or similar, it must be easily separated from a negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer. Moreover, the smooth nature of the field which carries out a laminating to a negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer is important, and since it becomes the damage to a photosensitive thermosetting resin layer even if there are the projection and depression which are about 0.1 micrometers, it becomes a problem. As an ingredient suitable for this, silicone paper, polyolefine, or a poly tetrafluoroethylene sheet is desirable, and a polypropylene film or a polyethylene film is more desirable, for example. As thickness of said protection film, about 5-100 micrometers is desirable, and 7 micrometers - 15 micrometers are more desirable.

[0106] A laminator performs a laminating imprint for this layer under heating and pressurization using the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient of <replica method by negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient> this invention on the base which should imprint the layer which consists of negative-mold photosensitivity thermosetting resin. As temperature of the heating sticking-by-pressure roll at the time of an imprint, 50 degrees C - 150 degrees C are desirable, and 5 kg/cm - 25 kg/cm is advantageous conditions as a linear pressure at the time of sticking by pressure. Moreover, as a rate of a lamination, the amount of part [ for 0.2m/- ] and 4m/is desirable at a bearer rate. Heating sticking-by-pressure roll temperature is 130 degrees C - 140 degrees C, and it is especially desirable that the linear pressure at the time of sticking by pressure is 10 kg/cm - 15 kg/cm, and a bearer rate is a part for part [ for 1m/- ] and 3m/.

[0107] (The negative-mold resistance image formation approach) Here, the negative-mold resistance image formation approach of this invention is explained. After the negative-mold resistance image-formation approach of this invention forms the layer which consists of said negative-mold photosensitivity thermosetting-resin constituent on the base which has transparent conductive wiring, it is characterized by to have the process (process \*\*) which performs pattern exposure, the process (process \*\*) which removes the unexposed section of the layer which consists of said negative-mold photosensitivity thermosetting-resin constituent on said base by development, and perform pattern formation, and the process (process \*\*) which heat above 150 degrees C. Moreover, the mode to which the base which has said transparent conductive wiring has a color filter layer after transparent conductive wiring and in either the bottom is desirable.

[0108] <Process \*\* - A process - C process> After forming first the layer which consists of said negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent on the base which has transparent conductive wiring, the process which performs pattern exposure is explained using drawing 3 . In addition, as an insulating layer used for a color filter-on array (COA) or a high aperture (HA) method, drawing 3 expresses one gestalt of operation by about, i.e., the creation process of the transparence wiring substrate model of HA or a COA method, when the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent of this invention is used.

[0109] The soda glass plate which has an oxidation silicon coat on a front face in drawing 3 as shown in A process, On transparence substrates, such as the well-known glass plates 31, such as a low-thermal-expansion-glass plate, a non alkali glass plate, and a quartz-glass plate, or plastic film, by the usual approach By forming the thin film of a metal and nonmetals by sputtering and CVD of a semi-conductor, resistance, or a conductor, and combining photolithography The bottom ITO circuit pattern for connecting the TFT array and them in a liquid crystal display is formed (Suzuki 82



work, a guide to liquid crystal display engineering, 28 pages - 36 pages, \*\*\*\*\* 1998 issue).

[0110] In addition, the mode which forms a color filter layer on the bottom ITO circuit pattern (transparent conductive wiring) for connecting said TFT array and them is desirable, and the mode which forms a color filter layer in the bottom of the bottom ITO circuit pattern of this (transparent conductive wiring) is also desirable.

[0111] Then, as shown in B process, the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer 33 is formed with said applying method and said replica method on the substrate 31 with which this pattern 32 was installed. If required, well-known silane coupling down stream processing can be performed in order to improve adhesion with a substrate. As an example of a silane coupling agent, a trimethoxysilyl benzoic acid, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, vinyltriacetoxysilane, vinyltrimetoxysilane, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, etc. can be mentioned.

[0112] By next, as shown in C process, UV exposure is carried out through the photo mask 34 for making a hole for interlayer connections called a contact hole in the appropriate location on the bottom ITO pattern which should be connected.

[0113] As a light used for the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer formed in B process in case an optical exposure is carried out through the photo mask of a pattern predetermined at C process For example, g line (wavelength of 436nm), i line (wavelength of 365nm), and an ultrahigh pressure mercury lamp, The ultraviolet rays of the shape of the letter of continuation from the well-known light sources, such as a xenon LGT, a carbon arc lamp, and an argon laser, and/or the bright line, Charged-particle lines, such as X-rays, such as far ultraviolet rays, such as a KrF excimer laser, and a synchrotron radiation line, and an electron ray, are mentioned, and g line, i line, and especially the ultraviolet rays of 300nm - 440nm field containing these are desirable also in these. Moreover, light transmittance with a wavelength of 400nm or more may use together like a publication the light filter which is 2% or less to JP,6-59119,A.

[0114] The process (process \*\*) which removes <process \*\*-D process ->, next the unexposed section of the layer which consists of said negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent on said base by development, and performs pattern formation is explained. As shown in D process of drawing 3 , after forming the layer which consists of negative-mold photosensitivity thermosetting resin by process \*\*, negatives are developed with an alkali developer, the unexposed section is dissolved, and pattern 33A is formed.

[0115] As a developer of said negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer, although the thin water solution of an alkaline substance is used, what carried out little addition of water and the organic solvent of a miscibility may be used further. as an alkaline substance -- alkali-metal hydroxides (an example and a sodium hydroxide --) A potassium hydroxide and alkali-metal carbonates (an example, a sodium carbonate, potassium carbonate) Alkali-metal bicarbonates (an example, a sodium hydrogencarbonate, potassium hydrogencarbonate) Alkali-metal silicates (an example, a sodium silicate, potassium silicate) Alkali-metal metasilicates (an example, a meta-sodium silicate, meta-potassium silicate) Ammonia, ethylamine, n propylamine, diethylamine, Triethylamine, methyl diethylamine, dimethylethanolamine, Triethanolamine, diethanolamine, monoethanolamine, a morpholine and tetra-alkyl AMMONNIUM hydroxide (for example, tetramethylammonium hydroxide --) Tetraethylammonium hydroxide, a pyrrole, a piperidine, A 1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo [4, 3, 0]-5-nonane or trisodium phosphate can mention suitably. Also in it, tetramethylammonium hydroxide, monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine are more desirable. The concentration of said alkaline substance is 0.01 mass % - 30 mass %, and, as for pH, 8-14 are desirable.

[0116] moreover, as said water and suitable organic solvent with a miscibility A methanol, ethanol, 2-propanol, 1-propanol, a butanol, Diacetone alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol mono--n-butyl ether, benzyl alcohol, An acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, epsilon-caprolactone, Gamma-butyrolactone, dimethylformamide, dimethylacetamide, hexamethylphosphoramide, ethyl lactate, methyl lactate, epsilon caprolactam, N-methyl pyrrolidone, etc. are mentioned suitably. The concentration of water and the organic solvent of a miscibility has common 0.1 mass % - 30 mass %.

[0117] A still better known surfactant can be added in said developer. For example, the Nonion mold surfactant and an anion mold surfactant can be added. The concentration of a surfactant has desirable 0.01 mass % - 10 mass %.

[0118] A developer can be used also as bath liquid or spray liquid. Furthermore, as the development approach, a liquid peak method, a dipping method, rocking dip coating, a spray method, etc. can be used. In order to remove development Society for Cutting Up Men of an exposure part, the method of using the atomizing pressure at the time of spraying

approaches, such as grinding against the rotation brush in a developer, or grinding against humid sponge, or a developer is desirable. The temperature of a developer usually has the desirable range of near [ a room temperature ] - 40 degree C. It is also possible to put in a rinsing process after the development in process \*\*. namely, the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer by which patterning was carried out -- receiving -- for example, a stream -- rinse processing by washing can be performed.

[0119] <Process \*\*-E process -> The process (process \*\*) which heats above 150 degrees C is explained further. In drawing 3, as shown in E process, the melt flow after exposure is made to start, and the cross-section configuration of contact hole 33B is made into a smooth tilt angle. [ the temperature of 150 degrees C or more ] [ for 10 - 150 minutes ] A hardening reaction advances in this heat treatment process, and the photosensitive photoresist layer this exposed and developed is hardened. Then, the ITO film 15 is usually formed by the spatter under the temperature of 180-250 degrees C. The thickness of ITO is usually 1500-2500A (0.15-0.25 micrometers).

[0120] Hardening processing of the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer concerned is performed by calcinating with heating apparatus, such as a hot plate and oven, after said process \*\*. As a burning temperature in this hardening processing, it is 150-250 degrees C, for example, and firing time is for 5 - 90 minutes (for [ in calcinating on a hot plate, when calcinating in 5 - 30 minutes, and in oven ] 30 - 90 minutes). Then, if needed, by irradiating the radiation by the ultrahigh pressure mercury lamp, electron-beam-irradiation equipment, etc. further on the whole surface, decomposing an unreacted photopolymerization initiator and the polymerization reaction of an unreacted monomer can be advanced, and the dura mater reaction of the whole film can also be advanced. Thus, the negative-mold resistance image excellent in chemical resistance, thermal resistance, and transparency can be formed on the front face of a substrate.

[0121] As G process in drawing 3 shows after other process-G processes <I process-> process \*\* - \*\*, for patternizing of upper ITO, the coat of the photoresist 36 for ITO etching is carried out to the whole surface, it dries, and UV light exposure is carried out through the pattern mask 34 of upper ITO. The thickness after spreading desiccation of a photoresist is about 1 micrometer - about 3 micrometers. ITO of the part which is not covered by the resist is dissolved after the development of a resist image with acid etching reagents, such as ferric chloride / usual hydrochloric-acid mixed liquor, a usual hydrobromic-acid water solution, etc.

[0122] Then, as shown in I process, resist exfoliation liquid removes a photoresist. It is indicated by JP,51-72503,A, JP,57-84456,A, a U.S. Pat. No. 4165294 number specification, the Europe public presentation JP,0119337,B detail \*\*\*\*, JP,6-222573,A, etc. as resist exfoliation liquid. As typical exfoliation liquid, the mixed liquor of 7:3 of monoethanolamine and dimethyl sulfoxide is mentioned. An exfoliation process is performed by usually being immersed into this exfoliation liquid for [ 2 minutes - ] 10 minutes at 50 degrees C - 80 degrees C. The negative-mold photosensitivity thermosetting layer by which heat curing was exposed and carried out at this time needs to show sufficient resistance to this exfoliation liquid. Otherwise, it is because ITO on an insulating layer \*\*\*\*s inconvenient. Moreover, an insulating layer needs to secure desired insulation. In order to realize insulation sufficient with a thin film, the dielectric constant of an insulating layer needs to be 3.5 or less preferably four or less.

[0123] By the above negative-mold resistance image formation approach, the transparence wiring substrate model in COA or HA method is produced. In the negative-mold resistance image formation approach of this invention, as conditions as photosensitive thermosetting resin \*\*\*\*\* used 1) If it is a liquefied constituent and is spreading nature and a solid-state-like constituent, the laminating nature to a substrate, 2 image-formation nature (photograph nature), the exfoliation-proof [ hardenability (thermal resistance) 5 ] acidity or alkalinity after the heat flow nature 4 heat flow after 3 image formation, 6 insulation, mainly 7 transparent and colorless nature, etc. will be required.

[0124]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not restricted to these examples at all.

[0125] (Example 1)

The <composition of negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent> methacrylic-acid 40.3 section, the 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate 119.7 section, and the cyclohexyl methacrylate 90.0 section (a presentation ratio is 28:40:32) were dissolved in the methoxy propyl acetate 500 section. Heating stirring of this solution was carried out under 70 degrees C and a nitrogen air current, the V-65 (Wako Pure Chem make 2 and 2'-azobis - (2, 4'-dimethylvaleronitrile)) 2.75 section was added, and heating stirring was carried out at 70 degrees C for 4 hours. It heated at 80 more degrees C for 1 hour, and the methoxy propyl acetate solution of a copolymer was obtained. The n-

hexane 1000 section is filled with this solution under churning, and the copolymer was deposited, and the obtained solid-state polymer was separated and it was air-dry.

[0126] <preparation of a negative-mold photosensitivity thermosetting resin solution and formation (the applying method for HA method insulator layers) of an insulating layer> -- copolymer obtained by said composition 21 mass sections with the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 120 mass section It dissolves in the mixed solution which consists of the methyl-ethyl-ketone 52 mass section. The dipentaerythritol hexaacrylate 12.6 mass section, 2 Four - Screw (TORIKURORO methyl)-6-[4-(N and N-diethoxy carbonyl methylamino)-3-BUROMO phenyl]-s-triazine 0.41 mass section, The color Victoria pure blue-BOH(product made from Hodogaya chemistry) 0.0225 mass section and the fluorochemical surfactant F176PF(Dainippon Ink make) 0.03 mass section were dissolved, and the negative-mold photosensitivity thermosetting resin solution C1 was obtained. Next, with the rotating type spreading machine, the negative-mold photosensitivity thermosetting resin solution C1 was applied on the glass substrate which has the wiring putter of TFT and ITO, it dried for 2 minutes in 100-degree C oven, and the photosensitive layer of 4-micrometer thickness was obtained.

[0127] On this photosensitive layer, the coating liquid P1 for oxygen filter layers which consists of the polyvinyl alcohol (Kuraray Co., Ltd. make-VA205, saponification degree:80-mol %) 3 mass section and the distilled water 97 mass section was applied so that thickness might be set to 2 micrometers, and the paint film which dries for 2 minutes at 100 degrees C, and does not have tackiness in a front face was obtained. In piles, 600 mj/cm<sup>2</sup> was exposed with 2kW ultrahigh pressure mercury lamp, and the photo mask which is the test chart which has various bore diameters in this was developed with the spray developing machine using the 1 mass % monoethanolamine water solution. The ultrahigh pressure mercury lamp was used for the whole surface after that, and it exposed with the quantity of light of 1000 mj/cm<sup>2</sup>, and heated in 200-degree C oven after that for 30 minutes.

[0128] The bore diameter by which the obtained insulating-layer image was resolved was 4 micrometers, and did not have a development residual membrane, and its slope was [ the hole configuration ] as good as 23 degrees. Moreover, the thickness change after BEKU is -40% in front of BEKU, and thermal resistance was excellent. Permeability was 97% on the wavelength of 350nm.

[0129] On this insulator layer, the ITO film of 0.2-micrometer thickness was obtained by the spatter. Although it was immersed in the exfoliation liquid which consists of monoethanolamine and dimethyl sulfoxide (mass ratio 7:3) for 10 minutes and ITO etching resist was exfoliated at 80 degrees C after coating besides with the ITO etching resist of a commercial negative mold further and removing the part which is not covered with an ITO resist by acid etchant after exposure through the mask after drying, the insulating layer of a substrate did not carry out swelling, either, but its adhesion of ITO was also good. Moreover, since adhesion with bottom ITO wiring of the bottom of the contact hole of obtained upper ITO was also excellent, it was checked that there is no development residual membrane of this ingredient. Furthermore, when this negative-mold photosensitivity thermosetting resin solution was sealed in the container and change of viscosity was measured after neglect for four days at 50 degrees C, having completely been changeless was admitted.

[0130] (Example 1 of a comparison) Instead of the copolymer (negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent) used in said example 1, the copolymer (acid-number 101mgKOH / 1g, mass average molecular weight 100,000 [ about ]) from benzyl methacrylate 73 mol % and 27 mol % of methacrylic acids was used, and the insulator layer of HA was formed like the example 1 except it. When it was immersed for 10 minutes and 80 degrees C exfoliated with the mixed liquor of monoethanolamine and dimethyl sulfoxide (mass ratio 7:3), the insulator layer had swollen the etching resist of the ITO film. After drying this, to this substrate, when a tape peel test trial is performed, the ITO film has separated.

[0131] (Example 2)

On the temporary base material with a <insulation stratification [ of a up to / preparation of a negative-mold photosensitivity thermosetting resin solution and a color filter ] (COA replica method)> thickness of 100 micrometers of a polyethylene terephthalate film, spreading desiccation of the coating liquid which consists of the following presentation H1 was carried out, and the thermoplastics layer whose desiccation thickness is 20 micrometers was prepared.

[-- presentation H1] of the coating liquid for thermoplastics stratification  
methyl methacrylate/2-ethylhexyl acrylate/ Benzyl methacrylate / methacrylic-acid copolymer (copolymerization presentation ratio (mole ratio) =55/11.7/4.5/28.8, mass average-molecular-weight = 80000) The 15.0 mass sections

BPE-500 (polyfunctional acrylate made from New Nakamura Chemistry) 7.0 mass section F177P (Dainippon Ink fluorochemical surfactant) The 0.3 mass sections Methanol The 30.0 mass sections Methyl ethyl ketone The 19.0 mass sections 1-methoxy-2-propanol The 10.0 mass sections [0132] Next, on the above-mentioned thermoplastics layer, spreading desiccation of the coating liquid which consists of the following presentation B1 was carried out, and desiccation thickness prepared the interlayer of 1.6-micrometer thickness.

[-- presentation B1] of the coating liquid for interlayer formation

Polyvinyl alcohol (PVA205 by Kuraray Co., Ltd., saponification degree:80-mol %) The 130 mass sections Polyvinyl pyrrolidone (PVP by the GAF corporation company, K-30) 60 mass sections Distilled water The 2110 mass sections Methanol The 1750 mass sections [0133] On the temporary base material which has said thermoplastics layer and interlayer, the coating liquid for negative-mold photosensitivity thermosetting resin stratification of the following presentation C2 was applied and dried, the photopolymer layer whose desiccation thickness is 4 micrometers was formed, further, the covering sheet of polypropylene (12 micrometers in thickness) was stuck by pressure on this photopolymer layer, and the multilayer negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient was created.

[Presentation C2 of the coating liquid for negative-mold photosensitivity thermosetting resin stratification]

The copolymer of a synthetic example (acid-number =140mg KOH / 1g, mass average molecular weight = 100,000) The 21.0 mass sections Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate The 30.0 mass sections Dipentaerythritol hexaacrylate The 10.0 mass sections Fluorochemical surfactant F176PF (Dainippon Ink make) The 0.25 mass section The Victoria PYUA blue BOH (product made from the Hodogaya chemistry) The 0.225 mass sections 2, 4-screw (TORIKURORO methyl)-6-4- (N and N-diethoxy carbonyl methylamino) -3- BUROMO phenyl]-s-triazine 0.45 mass section Methyl ethyl ketone The 13.0 mass sections [0134] R, G, B, and the imprint ingredient for black matrices were formed by (2 micrometers of desiccation thickness [ Respectively ]) using each coating liquid of each coating liquid presentation for sensitization stratification of the following table 1, applying on the sheet which applied the thermoplastics layer and interlayer on the above-mentioned temporary base material, and drying on the glass substrate (0.7mm in thickness) in which wiring which serves as a TFT array from under ITO was formed. Using these, on the bottom ITO substrate, the black matrix of 1.8 micrometers of thickness, R and G which opened the contact hole of 30 tilt angles in each pixel in the size of 20 micrometerphi, and B pixels were formed, respectively, and the color filter was created by imprint pattern exposure, development, and BEKU.

[0135]

[Table 1]

	R層	G層	B層	K層
ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (モル比=73/27 質量平均分子量=3万)	1.34	3.26	2.18	1.8
2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸/メチルメタクリレート/ ベンジルメタクリレート共重合体(モル比=7/15/73/5、 酸価77mg KOH/1g、質量平均分子量=8万)	—	—	—	1.9
ジペンタエリスリールヘキサアクリレート	3.76	4.01	3.95	2.7
2-トリクロロメチル-5-(p-スチリスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール	0.31	0.19	0.2	0.14
7-[2-[4-(3-ヒドロキシメチルピペリジン)-6-ジエチルアミノ] トリアジールアミノ]-3-フェニルケマリン	1.88	1.28	0.25	—
フッ素系界面活性剤 (大日本インキ(株)製カフアック F178PF)	0.07	0.13	0.12	0.09
フェニチアジン	0.08	0.004	0.02	0.02
C.I. ピグメントレッド254分散液(富士フイルムオーリン(株)製、 RT-107、固形分濃度=24質量%)	24.7	—	—	—
C.I. ピグメントグリーン36分散液(富士フイルムオーリン(株)製、 GT-2、固形分濃度=30質量%)	—	19.9	—	—
C.I. ピグメントイエロー138分散液(富士フイルムオーリン(株)製、 YT-123、固形分濃度=23質量%)	—	19.1	—	—
C.I. ピグメントブルー15:8分散液(樹園色素(株)製、 MH1ブルー7075M、固形分濃度=18質量%)	—	—	45.9	—
カーボンブラック (窒素吸着法比表面積=90m <sup>2</sup> /g、吸油量=60cc/100g)	—	—	—	3.5
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	35.5	12.6	7.8	40
メチルエチルケトン	30	39.6	39.5	60

[0136] The laminating of the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer front face was carried out in piles using the laminator after removing a covering sheet from a negative-mold photosensitivity thermosetting resin stratification ingredient on the color filter which has said black matrix and the pixel of R, G, and B, and UV exposure of 300 mJ/cm<sup>2</sup> was performed for the photo mask which has a contact hole pattern for insulating stratification after removing a temporary base material in piles. Dissolution removal of a thermoplastics layer and the interlayer was carried out using the 1 mass % triethanolamine water solution. Under the present circumstances, the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer was not developed substantially.

[0137] Next, BEKU in 180-degree C oven for 1 hour after developing negatives by removing the exposure section using a 1 mass % monoethanolamine water solution. The thickness of the insulating layer which is an exposed negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer by which heat-curing processing was carried out was 3.2micro, the pencil degree of hardness was 8H, and the dielectric constant was 2.5 (1kHz). The size of a bottom of the configuration of the contact hole section had the shape of a earthenware mortar with a tilt angle good at 25 degrees in 8 micrometerphi. Moreover, it was substantially transparent and colorless and light transmittance was 95% on the wavelength of 350nm. The spatter of ITO was performed from besides and the transparent conductive layer of 0.2-micrometer thickness was formed. Besides spreading desiccation of the photoresist was carried out, the mask which has the pattern of a transparent electrode was exposed in piles, when the mixed solution of monoethanolamine and dimethyl sulfoxide (mass ratio 7:3) was used after etching by acid etchant, 80 degrees C was immersed for 10 minutes in the ITO part which is not covered with the resist after development and the photoresist was exfoliated, the photoresist exfoliated, there is also no peeling of ITO and the damage on Siwa by swelling etc. was not accepted in an insulating layer, either.

[0138] (Example 2 of a comparison) The coating liquid for photosensitive insulation stratification (it indicates in the example 1 of a JP,10-97061,A specification) which consists of the following presentation C2 was applied and dried, and the insulating stratification was performed on the bottom ITO substrate like the example 2 except having used the ingredient in which the photosensitive insulating layer whose desiccation thickness is 4 micrometers was formed.

[Presentation C2 of the coating liquid for negative-mold photosensitivity insulation stratification]

benzylamine denaturation object of styrene / maleic-anhydride copolymer (styrene/maleic anhydride = 60/40 (mole

ratio), the thing which made equivalent benzylamine react to maleic anhydride, acid-number = 150mg KOH / 1g, mass average-molecular-weight = 13,000) 14 mass sections F-176 (fluorochemical surfactant by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) The 0.1 mass section Hydroquinone monomethyl ether The 0.01 mass section Dipentaerythritol hexaacrylate Eleven mass sections 2-(p-butoxy styryl)-5-TORIKURORO methyl - 1, 3, 4-OKISA diazole The 0.5 mass section Climbing-irons Malachite Green (product made from Hodogaya Chemistry) 0.5 mass sections methanol 25 mass sections Propylene glycol monomethyl ether 25 mass sections Methyl ethyl ketone 25 mass sections [0139] When the obtained insulating layer carried out exfoliation liquid processing to the example 2 with the mixed solution of the mass ratio 7:3 of monoethanolamine and dimethyl sulfoxide at the resist exfoliation process of a publication, it was swollen and ITO film peeling produced it. Moreover, when this photosensitive thermosetting resin layer imprint ingredient was used, a being [ it / small \*\* ] contact hole was not able to be opened from the diameter of 20 micrometer.

[0140] (Example 3)

The chromium metal of 0.1-micrometer thickness was created by sputtering on the glass substrate of <formation of projection pattern for orientation division> predetermined size, it etched using the photoresist, and the black matrix of the shape of a grid of predetermined size and a configuration was acquired. Then, the pattern of red, green and blue predetermined size, and a configuration was created using the same RGB imprint mold formation ingredient as an example 2. The spin coater was used on it, the protective layer of an acrylic resin system was formed, flattening was given, and ITO was further given as a transparent electrode on it.

[0141] The same multilayer negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient (however, thickness of a photopolymer layer 2micro) was produced with having been shown in the example 2, the protection film was exfoliated, on the above-mentioned substrate, a laminator (device name: VP-II, product made from TAISEI Laminator) is used, and the negative-mold photosensitivity thermosetting resin stratification plane was stuck by part for 1m/of bearer rates under linear pressure 15 kg/cm and a 130-degree C pressurization heating condition. Then, the temporary base material was exfoliated from the thermoplastics layer, and the temporary base material was removed. Next, 70 micrometers of predetermined photo masks were separated from this negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer front face, 50 mj/cm<sup>2</sup> carried out pro squeak tea exposure with the ultrahigh pressure mercury lamp, and dissolution removal of a thermoplastics layer and the interlayer was carried out after that using the 1 mass % triethanolamine water solution. Under the present circumstances, real development of the photopolymer layer was not carried out.

[0142] subsequently, develop a photosensitive thermosetting resin layer using a 1 mass % monoethanolamine water solution, and pass a brush process -- after removing the unnecessary section, and the transparent pixel pattern which gives a boiled-fish-paste mold cross section with a line breadth [ of 15 micrometers ] and a center-section height of about 1.5 micrometers on a color filter substrate has be form. [ in 230 degree-C oven ] [ for 120 minutes ]

[0143]

[Effect of the Invention] According to this invention, it excels in preservation stability, and is easy to use it, and the negative-mold photosensitivity thermosetting resin constituent which development is possible, and whose resolution is high, does not have the coloring after heat curing, was excellent in transparency, and was excellent also in thermal resistance, chemical resistance, and insulation with the with a pH of about ten weak alkaline water solution can be offered. Moreover, according to this invention, it is usable to a replica method (lamination method), and the coating article which was rich in flexibility can be manufactured, it is substantially transparent and colorless and the negative-mold photosensitivity thermosetting resin layer imprint ingredient excellent in preservation stability which can give the image excellent in thermal resistance and chemical resistance can be offered. Furthermore, according to this invention, after heat-curing processing, it is substantially transparent and colorless and the negative-mold resistance image formation approach that the image excellent in preservation stability, thermal resistance, chemical resistance, and insulation can be given can be offered with a replica method (lamination method).

---

[Translation done.]